BAND X NEUE FOLGE LIEFERUNG 4
BAND IV (SCHLUSSLIEFERUNG)

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von
W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Freiburg i. Br.
F. FEIGL, Wien / **H. LIEB**, Graz / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:
E. Abderhalden - Halle, **H. V. Arny** - New York, **Y. Asahina** - Tokio, **G. Barger** - Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler** - New York, **R. Berg** - Königsberg, **G. Bertrand** - Paris, **W. Biltz** - Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Dubský**-Brünn, **R. Eder** - Zürich, **S. Edlbacher** - Heidelberg, **R. Ehrenberg** - Göttingen, **G. Embden** - Frankfurt a. M., **H. v. Euler**-Stockholm, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **O. Fürth**-Wien, **W. Geilmann** - Hannover, **W. C. de Graaf** - Utrecht, **H. Gravestein** - Delft, **H. G. Greenish** - London, **R. Grengg** - Wien, **F. L. Hahn** - Frankfurt a. M., **M. Haitinger** - Wien, **F. Haurowitz** - Prag, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-New York, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann**-Berlin, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff** - Minneapolis, **G. Lunde** - Stavanger, **K. L. Maljaroff** - Moskau, **A. Martini** - Rosario, **A. Mayrhofer** - Wien, **L. B. Mendel** - New Haven, **A. Miolati** - Padova, **H. Molisch** - Wien, **J. M. Nelson** - New York, **J. B. Niederl** - New York, **W. Nonnenbruch** - Prag, **F. Paneth**-Königsberg, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Přibram**-Prag, **K. Rast**-Leverkusen, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys** - Graz, **K. Spiro** - Basel, **E. Starkenstein** - Prag, **W. Stepp** - Breslau, **J. Stoklasa** - Prag, **K. Thomas**-Leipzig, **J. Tillmans**-Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach** - Prag, **A. Viehoever** - Philadelphia, **C. Weygand** - Leipzig, **H. Winterstein** - Breslau, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

H. Hetterich: Über einen Mikroextraktionsapparat. Mit 3 Textfiguren 379
J. Mika: Mikro-acidimetrische Studien II. Mit 4 Textfiguren 384
F. Goldberger und O. Kienberger: Die Probe auf dem Probierstein als einfacher Nachweis von Pallado- und Iridoplatin des Handels als Vorprobe für den Analytiker . . 397
Fr. Vetter: Mikroanalytische Methoden im Industrielaboratorium. III. Mikroapparatur zur gravimetrischen Bestimmung des Wassers in Kohlen und anderen festen Stoffen. Mit 1 Textfigur 407
R. Fischer: Zum mikrochemischen Nachweis der gebräuchlichsten Schlafmittel 409
G. Denigès: Microchimie des dérivés médicamenteux de l'acide cinchoninique (Atophan et Fantane). Mit 3 Textfiguren . . 430
J. Winckelmann: Über einige neue Methoden der präparativen Mikrochemie. Vorläufige Mitteilung 437
J. Lindner und N. Figala: Zur maßanalytischen Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure. Mit 1 Textfigur 440
F. A. Hoppe-Seyler: Abänderungen der Destillationsapparatur zur Bestimmung kleiner Ammoniakmengen (Mikrokjeldahl) nach Parnas und Wagner. Mit 2 Textfiguren 446
G. Kögel: Fluoreszenz-Intravitalmikroskopie und Photochemotherapie 450
G. Kögel: Über den Nachweis geringster metallischer Spuren durch physikalische Entwicklung 452
L. Fuchs: Bemerkungen über die Verwendbarkeit von mikrochemischen Waagen neuerer Konstruktion. Mit 1 Textfigur 456
A. Kofler und A. Mayrhofer: Über verschiedene Kristallisationsformen des Orthoforms. Mit 5 Textfiguren 460
E. Rauterberg: Mikrophosphorsäurebestimmung mit Strychninmolybdat. Mit 1 Textfigur 467
C. Urbach: Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. (1. Mitteilung.) Mit 6 Textfiguren 483
Referate 505
Varia 514

Mit 27 Abbildungen im Text und zahlreichen Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1932

Titelblatt und Sachregister wird dem nächsten Heft beigelegt.

Wir empfehlen beiliegenden Prospekt besonderer Beachtung

WISSENSCHAFTLICHE ZEITSCHRIFTEN

aus allen Gebieten, besonders

MEDIZIN UND NATURWISSENSCHAFTEN

komplette Exemplare — größere Serien — Einzelbände liefern wir sehr preiswert

Wir bitten um Bekanntgabe Ihrer Desiderata

Verlangen Sie von uns Angebote

Wir kaufen oder tauschen Serien und Einzelbände

SCIENTIFIC PERIODICALS

especially belonging to

NATURAL SCIENCE AND MEDICINE

complete sets — series — single volumes furnishable at moderate price

Please inform us of your requirements

Ask for our offers

We buy and exchange series and single volumes

JOURNAUX SCIENTIFIQUES

de toutes sortes particulièrement des

SCIENCES MÉDICALES, PHYSIQUES ET NATURELLES

Nous fournissons à bon marché des exemplaires complets — des séries — des tomes séparés

Nous sollicitons vous ordres

Demandez nous offres

Nous achetons et échangeons des séries et des volumes séparés

EMIL HAIM & CO.

Wien, I., Maria-Theresien-Straße 10

Originalabhandlungen.

Über einen Mikroextraktionsapparat.

Von **H. Hetterich**, München.

(Eingelangt am 15. Juni 1931.)

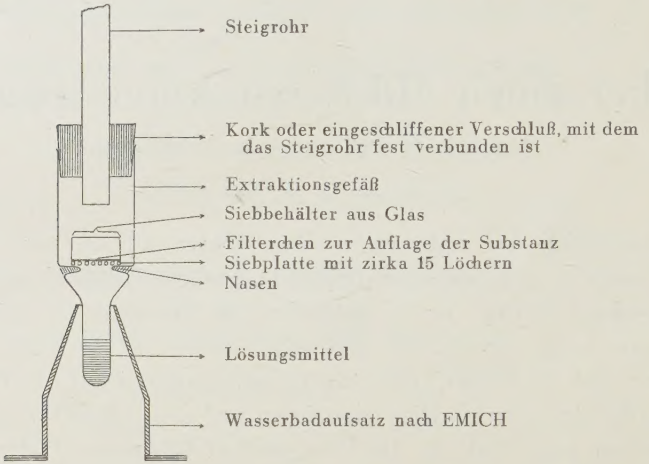
Gelegentlich der mikrochemischen Untersuchung von Pigmenten[1]) hatte es sich als sehr hinderlich erwiesen, daß abgenommene Farbproben häufig durch getrocknetes Bindemittel stark verschmiert waren, wodurch eine mikroskopische Beobachtung erschwert und die Einwirkung von Lösungsmitteln auf die Pigmente beeinträchtigt wurde. Ein Digerieren auf dem Objektträger führt nur selten zum Ziel, da die verwendeten Lösungsmittel meist zu schnell verdunsten und nicht intensiv genug auf den schwer löslich gewordenen Film einwirken können.

In dem nachstehend abgebildeten kleinen Gefäß ist eine beliebig lange Behandlung der Teilchen mit geeigneten Lösungsmitteln möglich, wodurch sich auch eine Trennung von Pigment und Bindemittel erreichen läßt.

Das Extraktionsgefäß besteht aus einer einseitig verjüngten und zugeschmolzenen Glasröhre. Dieser ausgezogene Teil, der das Lösungsmittel aufnimmt, paßt in den Wasserbadaufsatz für Spitzröhrchen nach Emich. Kurz über der Stelle, an der das Extraktionsgefäß vom engen in den weiten Teil übergeht, sind vier Nasen eingedrückt, auf denen der Siebbehälter ruht. Dessen Durchmesser ist kleiner als der des Extraktionsgefäßes, so daß die sich entwickelnden Dämpfe des betreffenden Lösungsmittels gut vorbeistreichen können. Der Glasboden des Siebbehälters ist eine Siebplatte mit zirka 15 Löchern. Darauf legt man ein gut passendes, möglichst glattes Filterchen, das vor der Extraktion mit dem Lösungsmittel gut angefeuchtet und aufgedrückt wird. Die zu ex-

[1]) H. Hetterich, Mikrochemie, Emich-Festschrift, 1930, S. 152.

trahierenden Substanzteilchen bringt man alsdann auf das Filterchen. Als Verschluß des Extraktionsgefäßes dient ein eingeschliffener Deckel, durch den ein damit festverbundenes Steigrohr führt. Auch reicht hierfür ein gewöhnlicher Kork mit Steigrohr aus.



Natürliche Größe.

Nach genügender Extraktion bleibt das Pigment als Pulver auf dem glatten Filter zurück, von dem es sich leicht auf einen Objektträger zur weiteren Pigmentuntersuchung übertragen läßt. Das Bindemittel befindet sich alsdann mit dem Lösungsmittel im verjüngten Teil des Extraktionsgefäßes, aus dem sich der Inhalt mit einer Kapillaren heraussaugen läßt. Der Bindemittelrückstand kann dann, nach Verdunsten des Lösungsmittels, in geeigneter Weise, frei von Pigment, analysiert werden.

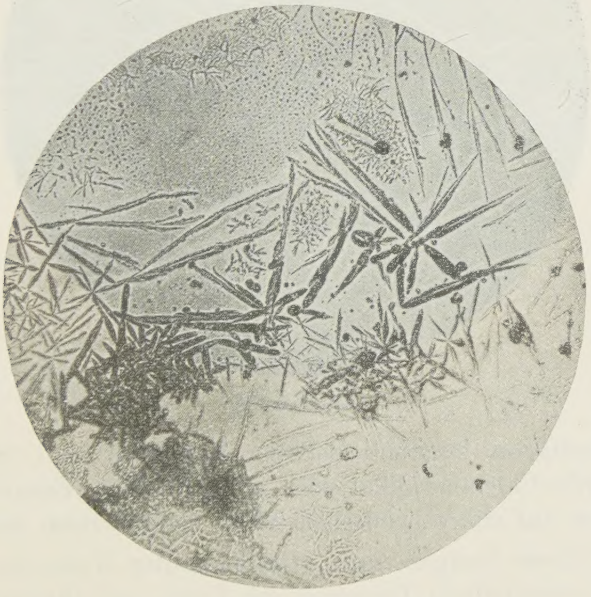
Die Anwendungsmöglichkeit des besprochenen Apparates möge folgendes Beispiel noch etwas deutlicher erläutern.

Es lagen Proben eines altägyptischen Wandbildes zur chemisch-werkstofflichen Untersuchung vor. Das Objekt wurde mir aus der ägyptologischen Sammlung der Staatsgalerie zu München überwiesen. Die Zeit seiner Entstehung ist von den Archäologen um das Jahr 3000 v. Chr. festgelegt.

Kleine Probeteilchen dieses Wandbildes wurden im Extraktionsapparat eine halbe Stunde lang mit Chloroform im Wasserbad

extrahiert. Alsdann wurde die Extraktion unterbrochen. Nach Abnahme des Steigrohres und nach Entfernung des Siebbehälters wurden aus dem verjüngten Teil des Extraktionsgefäßes Lösungsmittel und Extrakt mit einer Kapillaren nach und nach auf einen eingeschliffenen Objektträger herausgesaugt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein ringförmiges Gebilde, dessen kristalline Struktur unter dem Mikroskop festgestellt wurde. Es traten farblose Kristalle verschiedener Formen, wie Nadeln, Spieße und Kreuze, auf, die im polarisierten Licht silbergraue Aufhellung zeigten.

Die Aufnahme A gibt einen Ausschnitt dieses Kristallringes bei zirka 55facher Vergrößerung im durchfallenden Licht wieder, während die Aufnahme B die gleiche Stelle bei gleicher Vergrößerung im polarisierten Licht darstellt.



Aufnahme A.

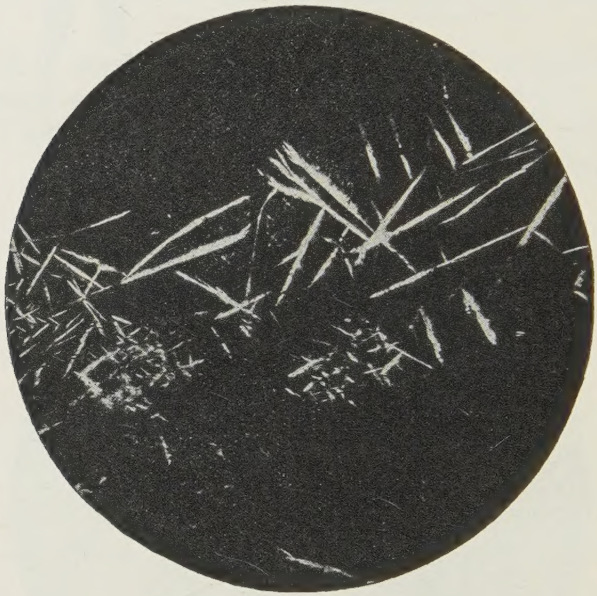
Der Schmelzpunkt der Kristalle betrug 65°.

Eine Untersuchung unter dem Fluoreszenzmikroskop ergab eine deutlich grüne Fluoreszenz.

Alle diese Feststellungen sprechen dafür, daß hier als Binde-

mittel Bienenwachs vorliegt; analoge Versuche mit frischem Bienenwachs bestätigten diese Beobachtung.

Das Vorhandensein eines weiteren Zusatzes zu diesem Bindemittel konnte auf Grund anderer Prüfungen nicht festgestellt werden. Außerdem hatten die Pigmentteilchen nach der Extraktion jeglichen Zusammenhalt verloren. Mit Leichtigkeit ließen sie sich pulverisieren, woraus hervorgeht, daß das Lösungsmittel mit großer Vollkommenheit die Bindesubstanz herausgelöst hatte.



Aufnahme B.

Als Buntfarben konnten basisches Kupferkarbonat oder Berggrün, Kupfer-Calcium-Silikat oder Ägyptischblau, Eisenoxyd oder roter Ocker auf mikrochemischem Wege nachgewiesen werden.

Gerade dieses Beispiel zeigt in interessanter Weise die Möglichkeit, eine einwandfreie Trennung von Farbe und Bindemittel und eine genaue Identifizierung der Bestandteile durchzuführen. Besonders möchte ich noch hervorheben, daß selbst die ungeheuer große Spanne Zeit von etwa 5000 Jahren die chemischen und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Stoffe nicht beeinflußt hat. Auch in vielen anderen Fällen, bei denen kleine Proben

anderer Maltechniken vorlagen, bewährte sich in vortrefflicher Weise der Extraktionsapparat zur Trennung der Hauptbestandteile.

Es besteht also nunmehr die Möglichkeit, auch der Identifizierung der Bindemittel näherzukommen und somit Mängel, auf die ich an anderer Stelle[2]) schon hingewiesen habe, beseitigen zu lassen. Diesbezügliche systematische Untersuchungen sind im Gange.

[2]) H. Hetterich, Mikrochemie, **X**, 27 (1931).

Mikro-acidimetrische Studien II[1]).

Von **J. Mika**, Sopron.

(Eingelangt am 13. Juli 1931.)

1. Der Kohlensäurefehler.

Bekanntlich enthält das gewöhnliche destillierte Wasser Kohlensäure. Verwendet man ein solches zu acidimetrischen Bestimmungen, so wird Kohlensäure mittitriert, und es entsteht ein „Kohlensäurefehler".

Nach Angaben von I. M. KOLTHOFF[2]) ist ein mit der Luftkohlensäure im Gleichgewicht stehendes Wasser $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ molar an Kohlensäure. Titriert man einige Hundertstel mg-Äquivalente einer Säure bei einem Lösungsvolumen von etwa 1 ccm, so bewirkt die Mittitration der Kohlensäure einen etwa 0,1%igen Fehler. Selbstverständlich ist bei einem zulässigen Analysenfehler von 0,1% ein so großer Teilfehler unstatthaft. Verwendet man aber eine Indikatorkorrektur[3]), so wird dieser Fehler größtenteils eliminiert.

Bei der Bestimmung der Indikatorkorrektur wird bekanntlich der Mehr- oder Minderverbrauch an Maßlösung experimentell so ermittelt, daß man bis zur Farbe der fertigtitrierten Probe eine solche Lösung titriert, deren Zusammensetzung und Volumen annähernd der bis zum Äquivalenzpunkte titrierten Probe entspricht. Wäre dabei der Kohlensäuregehalt der Probe und der zur Bestimmung der Korrektur verwendeten Lösung gleich groß, so würde überhaupt kein Kohlensäurefehler entstehen. Ist aber die

[1]) Erste Mitteilung: Mikrochemie, **IX**, 143 (1931).

[2]) Biochem. Ztschr., **176**, 101 (1926).

[3]) Vergl. N. BJERRUM, Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen (Sammlung chemischer, chemisch-technischer Vorträge, Band XXI, Stuttgart 1914), S. 73; W. BÖTTGER, Ztschr. angew. Chem., **35**, 497 (1922); I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, II. Teil (Berlin 1928), S. 85; J. MIKA, l. c.

Maßlösung kohlensäurefrei, wird ferner vorausgesetzt, daß die Kohlensäurekonzentration der ursprünglichen Probe und jener des zur Korrekturbestimmung angewandten Wassers gleich groß sind, so enthält bei gleichem Volumen die fertigtitrierte Probe weniger Kohlensäure als die zur Korrekturbestimmung verwendete Lösung. Dementsprechend wäre im Gegensatz zur Indikatorkorrekturbestimmung bezüglich der Ermittlung der Kohlensäurekorrektur das Titrationsanfangsvolumen maßgebend. Vernachlässigt man diesen Umstand, so begeht man zwar einen Fehler, doch ist dieser schon vernachlässigbar.

Um dies zu bestätigen, soll angenommen werden, daß bei einem Titrationsanfangsvolumen von etwa 1 ccm ungefähr 0,04 mg-Äquivalente einer s t a r k e n Säure zu titrieren sind. Die Kohlensäurekonzentration der Probe ist hierbei beim Beginn der Titration mit der Konzentration des angewandten, mit der Luftkohlensäure in Gleichgewicht stehenden, destillierten Wassers gleich. (Also $c = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$.) Da unter solchen Voraussetzungen das Titrationsendvolumen etwa 5 ccm wird, sinkt die Kohlensäurekonzentration der Probe bei Verdünnung durch die kohlensäurefreie Maßlösung auf $^1/_5$ der ursprünglichen. Diese Kohlensäurekonzentration bestimmt die Wasserstoffionenkonzentration des Äquivalenzpunktes. Ihr Zahlenwert läßt sich mit hinreichender Genauigkeit aus der Gleichung[4])

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{c \cdot k_{H_2CO_3}}$$

berechnen. Nimmt man die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure[5]) $k_{H_2CO_3} = 3{,}0 \cdot 10^{-7}$, so folgt, daß im Äquivalenzpunkt der Titration die Wasserstoffionenkonzentration etwa $[H^{\cdot}] = 1 \cdot 10^{-6}$ ist. Löst man zur Bestimmung der Indikatorkorrektur die entsprechenden Salze in destilliertem Wasser auf, so wird die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung nicht geändert und bleibt laut obiger Gleichung etwa $2 \cdot 10^{-6}$. Die Differenz an Wasserstoffionenkonzentration entspricht bei einem Lösungsvolumen von 5 ccm $5 \cdot 10^{-6}$ mg-Äquivalent Wasserstoffion. Ungefähr um diesen Betrag wird die Größe der Indikatorkorrektur geringer

[4]) I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren, III. Aufl. (Berlin 1926), S. 6.

[5]) Siehe Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, V. Aufl. (Berlin 1923), S. 1120.

gefunden, wenn der Titrierexponent kleiner ist als der Wasserstoffionenexponent der zur Korrekturbestimmung dienenden Lösung. Im entgegengesetzten Falle, also wenn man übertritriert, wird die Korrektur um denselben Betrag zu hoch. Da im ersten Falle die Korrektur positiv, im zweiten aber negativ ist, entsteht immer nur ein negativer Fehler; bei obigen Versuchsverhältnissen ein etwa —0,01%iger. Dieser Fehler wäre schon für sich bedeutungslos gering und wird in Wirklichkeit noch kleiner. Erfahrungsgemäß wird nämlich ein Teil der gelösten Kohlensäure durch den zum Rühren der Lösung dienenden kohlendioxydfreien Luftstrom ausgetrieben und so die Differenz an Kohlensäuregehalt der Probe und der zur Indikatorkorrekturbestimmung gebrauchten Lösung verringert.

Verwendet man demnach bei der mikro-acidimetrischen Titration eine Indikatorkorrektur, so wird der Kohlensäurefehler praktisch vermieden.

2. Die Maßlösung.

Wie in der ersten Mitteilung[6]) näher begründet wurde, empfiehlt es sich, zu mikro-acidimetrischen Bestimmungen eine 0,01 n-Maßlösung zu verwenden. Ist diese karbonathältig, so wird während der Titration freie Kohlensäure gebildet und dadurch das Beenden der Titration bei einem bestimmten Titrierexponenten erschwert. Es ist demnach zweckmäßig, eine praktisch karbonatfreie Maßlösung zu benutzen.

Der allgemein gebräuchlichen, karbonatfreien Maßlösung, dem Barytwasser, scheint eine Kalziumhydroxydlösung für mikro-acidimetrische Bestimmungen überlegen zu sein. Kalziumsalze sind nämlich im allgemeinen löslicher als die entsprechenden Bariumsalze, und dieser Umstand äußerst sich bei der Anwendung der Kalziumhydroxyd-Maßlösung insofern vorteilhaft, daß während der Titration durch eine Niederschlagbildung die genaue, in axialer Durchsicht[7]) beobachtete Beurteilung des Indikatorfarbtones sel-

[6]) J. Mika, l. c.

[7]) Vergl. J. Mika, l. c., ferner F. Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie, II. Aufl. (München 1926), S. 61; J. Mika, Ambronns-Festschrift d. Kolloidchem. Beihefte, **23**, 309 (1927); A. Benedetti-Pichler, Ztschr. analyt. Chem., **73**, 205 (1928); J. Mika, Ztschr. analyt. Chem., **78**, 268 (1928).

tener gestört wird. Ein Beispiel hierfür ist die Schwefelsäurebestimmung.

Hier sei bemerkt, daß der allgemeine makrochemische Gebrauch des Kalkwassers wegen der geringen Löslichkeit des Kalziumhydroxyds unmöglich ist. Bei Zimmertemperatur läßt sich höchstens eine 0.118%ige[8]), also nur eine etwa 0,03 n-wässerige Lösung herstellen. Die Löslichkeit wird aber durch Anwesenheit von Kalziumchlorid erhöht[9]). Nach Orientierungsversuchen läßt sich in 1 molaren Kalziumchloridlösung bei Zimmertemperatur eine etwa 0,045 n-$Ca(OH)_2$-Lösung herstellen.

Versieht man die $Ca(OH)_2$-Maßlösung mit einer größeren Menge eines neutralen Kalziumsalzes, so wird nicht nur die Löslichkeit des Kalziumkarbonats vermindert, sondern auch erreicht, daß bei der Titration von s t a r k e n Säuren die Größe der Indikatorkorrektur nur von dem Titrationsendvolumen abhängt. Es ist nämlich auch bei der Titration von starken Säuren wegen des Salzfehlers der Indikatoren notwendig, daß die Zusammensetzung der zur Indikatorkorrekturbestimmung dienenden Lösung annähernd jener der bis zum Äquivalenzpunkt titrierten Probe entspricht. Ist dabei die Konzentration der in Reaktion beteiligten Ionen im Vergleich zu jener der ionenfremden Salzen gering, so kann man bei der Indikatorkorrekturbestimmung die Anwesenheit ersterer ruhig vernachlässigen. Mit anderen Worten, man kann unabhängig von der Natur und Menge der titrierten starken Säure eine solche Lösung verwenden, welche nur das zur Maßflüssigkeit zugesetzte neutrale Kalziumsalz in entsprechender Konzentration enthält. Beendet man dabei die Titration ständig bei einem bestimmten Titrierexponenten, so genügt es, für verschiedene Titrationsendvolumina die Indikatorkorrekturen nur einmal zu bestimmen und damit den jeweiligen Maßflüssigkeitsverbrauch rein rechnerisch richtigzustellen.

Bei der Titration von schwachen Säuren ist dies aber nicht möglich, da dort eben das Reaktionsprodukt die Wasserstoffionenkonzentration des Äquivalenzpunktes bedingt.

---

[8]) Siehe Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, V. Aufl., I. Band (Berlin 1923), S. 644.

[9]) Vergl. Abegg, Handbuch d. anorganischen Chemie, Band II, Abt. 2 (Leipzig 1905), S. 114.

Kommt die Kalziumhydroxyd-Maßflüssigkeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung, so wird durch Kohlensäureaufnahme, bezw. durch Ausfällung von $CaCO_3$ ihr Titer verändert. Will man dies vermeiden, so muß man sowohl beim Aufbewahren der Maßflüssigkeit in Standflaschen als auch beim Füllen von Büretten das Kohlendioxyd sorgfältig fernhalten.

Im Hinblick hierauf empfiehlt sich, zum Bereiten der mikroacidimetrischen Maßflüssigkeit eine etwa 1 molare Kalziumchloridlösung mit Kalziumoxyd zu sättigen, nach Filtration mit dreieinhalbfachem Volumen 1 molaren Kalziumchloridlösung zu verdünnen und gegen Kohlendioxyd beschützt aufzubewahren.

Die bei unseren Versuchen angewandte 0,01 n-Kalziumhydroxyd-Maßlösung wurde folgendermaßen bereitet: Eine konz. Kalziumchloridlösung (aus einem „Kahlbaum, Kalziumchlorid krist. zur Analyse mit Garantieschein"-Präparat hergestellt) wurde mit doppelt destilliertem, gelüftetem Wasser solange verdünnt, bis ihr Brechungsindex bei 17,5° C $n_D = 1{,}35822$ betrug, was also mit dem Zeiß-Eintauchrefraktometer gemessen, 82,0 Skalenteilen entspricht. Eine solche Lösung ist fast genau 1 molar an Kalziumchlorid[10]). In einen Teil dieser Lösung wurden etwa 2 g gepulvertes Kalziumoxyd „Kahlbaum, zur Analyse mit Garantieschein" suspendiert und unter öfterem Umschütteln einen Tag lang verkorkt stehengelassen. Nachher wurde die Suspension durch ein Blaubandfilter gegossen und die klare Flüssigkeit in der Standflasche mit der dreieinhalbfachen Menge 1 m-$CaCl_2$-Lösung verdünnt.

Die Art der Aufbewahrung der Maßflüssigkeit wird später näher beschrieben.

3. Die mikrochemische Einstellung der 0,01 n-Kalziumhydroxyd-Maßlösung auf Kaliumbijodat.

Das zuerst von v. Than[11]) als Ursubstanz empfohlene Kaliumbijodat scheint für mikrochemische Einstellung der acidimetrischen Maßflüssigkeit besonders geeignet zu sein. Es besitzt ein hohes Äquivalentgewicht, was die Einwaage erleichtert, steht leicht in entsprechend reinem Zustand zur Verfügung, ist wasserfrei, nicht hygroskopisch, es läßt sich sowohl in fester Form wie in gelöstem Zustand unverändert aufbewahren usw.[12]). Dabei ist die Jodsäure eine starke Säure, welcher Umstand die Einstellung der Maß-

[10]) Vergl. B. Wagner, Tabellen zum Eintauchrefraktometer (Sonderhausen 1907), S. VIII und 18.

[11]) Mathemat. u. Naturwiss. Ber. aus Ungarn, 7, 295 (1877).

[12]) Vergl. I. M. Kolthoff, Maßanalyse, II. Teil, S. 106.

flüssigkeit gleichfalls erleichtert. Man verfährt nämlich einfach wie bei der Titration von starken Säuren.

Nach theoretischen Auseinandersetzungen wurde in der ersten Mitteilung[13]) als Titrierexponent der Mikrotitration von starken Säuren etwa $p_H = 4{,}8$ empfohlen. Den diesem festgestellten Titrationsexponenten entsprechenden Indikatorfarbton rein nach dem Gedächtnis herzustellen, wäre schwierig; dies gelingt aber leicht bei Anwendung einer Vergleichslösung. Am einfachsten ist es, eine entsprechende, mit dem betreffenden Indikator versehene Pufferlösung zu benutzen. Es bewährte sich eine Lösung mit 0,05 molarer Zitronensäure nebst 0,1 molarem sekundären Natriumphosphat. Nach Mc. Ilvaine[14]) ist der Wasserstoffionenexponent dieser Lösung $p_H = 4{,}86$. Als Indikator kann Methylrot verwendet werden. Laut den vorherigen Untersuchungen ist hierbei der günstigste Indikatorzusatz 0,0065 mg cm^3 [14a]), also bei Anwendung von Titrationsgefäßen mit 1,4 cm Durchmesser 0,05 ccm der 0,02%igen Lösung.

Beendet man die Titration einer starken Säure bei einem Titrierexponenten von $p_H = 4{,}86$, so verbleibt selbstverständlich ein Teil der Säure in nicht neutralisiertem Zustand. Dementsprechend wird der Maßflüssigkeitsverbrauch geringer, man muß daher eine positive Indikatorkorrektur anwenden. Würde dabei die Maßflüssigkeit in 1 molarer Konzentration mit Kalziumchlorid versehen, so ist, wie bereits mitgeteilt wurde, die Indikatorkorrektur nur von dem Titrationsvolumen abhängig. Man kann sie folglich ein für allemal bestimmen und die Resultate in einem Titrationsendvolumen-Indikatorkorrektur-Diagramm vereinigen[15]).

Bei der mikrochemischen Einstellung der 0,01 n-Kalziumhydroxydlösung auf Kaliumbijodat verfährt man somit folgenderweise: Eine Lösung von etwa 20 mg (genau eingewogen) $KH(JO_3)_2$ in etwa 1 ccm doppelt destilliertem, mit der Luftkohlensäure in Gleichgewicht stehendem Wasser, und einige Kubikzentimeter der

[13]) J. Mika, l. c.

[14]) Journ. biol. Chem., **49**, 183 (1921), durch I. M. Kolthoff, Farbindikatoren, S. 150.

[14a]) Siehe J. Mika, Mikrochemie, **IX**, 143 (1931).

[15]) Siehe die Abhandlung: J. Mika, Zur Mikrotitration von starken Säuren, Ztschr. analyt. Chem., **86**, 54 (1931).

0,05 molaren Zitronensäure und 0,1 molaren sekundären Natriumphosphat-Puffermischung werden in Titrationsgefäßen von 1,4 cm innerem Durchmesser mit je 0,05 ccm einer 0,02%igen Methylrot-Indikatorlösung versetzt. Nun titriert man bei lebhafter Durchrührung die Kaliumbijodatlösung mit der betreffenden 0,01 n-Maßflüssigkeit solange, bis die Farben der beiden Lösungen axial betrachtet gleich erscheinen. Bei der Berechnung wird die dem Titrationsendvolumen entsprechende Indikatorkorrektur von der in mg-Äquivalenteinheit berechneten Menge des Kaliumbijodats in Abzug gebracht.

Es sei bemerkt, daß sich aus der fertigtitrierten Probe manchmal ein weißer, kristallinischer Niederschlag ausscheidet, doch stört diese Niederschlagbildung die Titration nicht im geringsten.

Die Genauigkeit dieser Methode ist aus der Tabelle ersichtlich.

Kaliumbijodat eingewogen		Maßlösung verbraucht	Titrations-		Indikatorkorrektur	Titer der Maßlösung
mg	mg-Äqu.	g	anfangsvolum ccm	endvolum ccm	mg-Äqu.	n
18,446	0,05314	4,883	1,1	6,0	0,00008	0,01087
17,434	0,05043	4,610	1,0	5,6	0,00007	0,01088
23,391	0,06000	5,530	1,2	6,7	0,00009	0,01083
22,875	0,05868	5,402	1,2	6,5	0,00009	0,01085
					Mittel:	0,01086
						± 0,000007
28,643	0,07347	8,614	1,4	10,0	0,00015	0,008512
26,693	0,06847	8,037	1,3	9,3	0,00014	0,008502
19,910	0,05107	5,993	1,1	7,1	0,00010	0,008505
19,052	0,04887	5,733	1,1	6,8	0,00009	0,008509
					Mittel:	0,008507
						± 0,0000015

Das Kaliumbijodat war nach KOENIG hergestellt[16]). 26 g jodsaueres Kalium („Merck, pro analysi") wurde in 125 ccm kochendem Wasser gelöst und mit

[16]) Chimie et Industrie, **1925**, Spez.-Nr. 116, durch I. M. KOLTHOFF, Maßanalyse, B. II, S. 1.

einer Lösung von 21 g Jodsäure („Kahlbaum, für analytische Zwecke") in 45 ccm warmem Wasser mit 6 Tropfen Salzsäure versetzt. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle wurden abgenutscht, mit kaltem Wasser ausgewaschen und dreimal aus Wasser umkristallisiert. Das Präparat wurde hierauf 2 Stunden lang im Luftstrom und zuletzt im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das doppeltdestillierte Wasser wurde nach dem Kommentar zum deutschen Arzneibuch (5. Aufl., 1910)[17]) bereitet, also vor der zweiten Destillation mit Kaliumpermanganat-, Alaun- und Natriumphosphatlösung versetzt, filtriert und ausgekocht. Weiters wurde es noch mit der Luftkohlensäure ins Gleichgewicht gebracht, in dem nach I. M. Kolthoff's Vorschrift 10 Stunden lang ein mit Schwefelsäure und Wasser gewaschener Luftstrom hindurchgeleitet wurde[18]).

Die Indikatorlösung wurde durch Lösen von 0,0200 g des feingepulverten Methylrots („Kahlbaum, Indikatoren zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration") in 100 ccm Alkohol bereitet.

Die Vergleichlösung wurde durch Lösen von 10,504 g kristallisierter Zitronensäure, 17.808 g sekundärem Natriumphosphat und 0,01 g feingepulvertem Quecksilberjodid („Kahlbaum, für analytische Zwecke", „Kahlbaum, Natriumphosphat nach Sörensen", „Merck, Hydrargyrum jodatum flavum") in etwa 600 ccm heißem Wasser und durch Verdünnen der abgekühlten Lösung auf 1000 ccm bereitet. Der Quecksilberjodidzusatz dient zur Konservierung der Pufferlösung. Tatsächlich erreicht man hierdurch, daß die Lösungen auch nach mehreren Monaten vollkommen klar bleiben.

4. Titrationsmethodik.

Als Titrationsmethodik der mikro-acidimetrischen Bestimmungen bewährte sich nach entsprechenden Änderungen die von J. Mika für mikro-permanganometrischen Titrationen beschriebene Arbeitsweise[19]). Das Wesentlichste dieser Methode ist der Gebrauch der etwa 50 ccm Maßlösung fassenden Mikro-Wägebürette.

Von dieser Bürette behauptet zwar Herr B. Ormont, daß sie nur für Makrotitration geeignet wäre[20]). Es sei daher gestattet, an dieser Stelle folgendes zu bemerken: Das Kriterium der Mikrotitration ist nicht der geringe — weniger als 1 ccm betragende — Maßflüssigkeitsverbrauch[21]), sondern die kleine Menge des zu bestimmenden Stoffes. Nach Fr. Emich[22]) rechnet man schon jene Bestimmungen zu den Mikroanalysen, die mit einem Aufwand von etwa 10 mg ge-

[17]) Durch L. Vanino, Präparative Chemie, 3. Aufl. (Stuttgart 1925), B. I. S. 8.

[18]) Vergl. I. M. Kolthoff, Maßanalyse, II. T., S. 78.

[19]) Ztschr. analyt. Chem., 78, 268 (1929).

[20]) Ztschr. analyt. Chem., 80, 200 (1930).

[21]) Vergl. B. Ormont, Ztschr. analyt. Chem., 75, 212 (1928).

[22]) F. Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie, S. 71.

macht werden. Bei Anwendung von 0,01 n-Maßlösungen entsprechen aber 5 ccm Maßflüssigkeit z. B. 1,823 mg HCl, 2,650 mg Na_2CO_3, 2,792 mg Fe, 7,346 mg J usw., so daß Titrationen mit einem Aufwand von 5 ccm 0,01 n-Maßflüssigkeit unbedingt als Mikrobestimmungen betrachtet werden müssen. Es sind zwar gelegentlich auch Bestimmungen mit sehr kleinen Bruchteilen von Milligrammen ausgeführt worden, doch besteht, von wenigen Fällen abgesehen, für derartige Bestimmungen noch kein praktisches Bedürfnis[23]).

Bei der Technik der mikro-acidimetrischen Titration verursacht die größte Schwierigkeit das Fernhalten der Luftkohlensäure von der Maßflüssigkeit. Hauptsächlich dies verursachte die Änderungen gegenüber der früherbeschriebenen Titrationsmethodik.

a) Die Standflasche. Bei den mikro-acidimetrischen Bestimmungen kommt nur eine solche Anordnung in Betracht, welche vermeidet, daß die Maßflüssigkeit bei der Aufbewahrung, beim Füllen der Bürette, aus der Luft Kohlensäure aufnimmt. Dies gewährleistet eine spritzflaschenähnliche Standflasche. Das kürzere Rohr derselben ist dabei mit einem großen Natronkalkrohr verbunden, das längere, bis zum Gefäßboden reichende, ist zum Zurückhalten des ausgefällten Kalziumkarbonats mit einem kleinen Asbestfilter ausgestattet. Zur Herstellung des letzteren wird ein Glasrohr zu einer möglichst dickwandigen Kapillare ausgezogen, der konische Teil mit einer Platinspirale verschlossen und darauf aus aufgeschlämmtem Gooch-Tiegel-Asbest eine etwa 2 mm starke Filterschicht aufgelegt. Um die Lage des Filters zu sichern, ist es zweckmäßig, das Glasrohr oberhalb der Filterschicht noch etwas zu verjüngen.

Beim Aufbewahren der Maßflüssigkeit in der Standflasche werden die Hähne des Natronkalkrohres geschlossen und das Auslaufrohr der Flasche mit einem daraufgestülpten, einseitig geschlossenen Glasrohr versehen. Zum Befestigen des letzteren dient ein Stück Gummischlauch.

Das Füllen der Bürette ist in Abb. 1 dargestellt. (In Wirklichkeit schmiegt sich das Natronkalkrohr an die Standflasche und wird daran mit einem Kupferdraht befestigt!) Zuerst werden die Hähne des Natronkalkrohres A geöffnet, der Verschluß vom Auslaufrohr der Standflasche B entfernt und mit Hilfe der durch das Natronkalkrohr gepreßten Luft ein wenig Maßflüssigkeit herausgedrängt. Hat sich unterhalb des Filters die Maßflüssigkeit aus-

[23]) F. Emich Lehrbuch d. Mikrochemie S. 71.

getauscht, so verbindet man mit Hilfe des U-Rohres, C, die Standflasche und die Bürette. Als Dichtungen dienen dabei die kurzen, engen Gummidruckschlauchstücke mit 1 mm Durchmesser. Es empfiehlt sich, vorher durch die Bürette kohlendioxydfreie Luft zu pressen und das Ansatzrohr mit einem Natronkalkrohr zu verschließen. Wird der Luftdruck in der Standflasche mit Hilfe eines Druckballens erhöht, so steigt die Maßflüssigkeit, ohne mit der atmosphärischen Luft in Berührung zu kommen, in die Bürette hinüber.

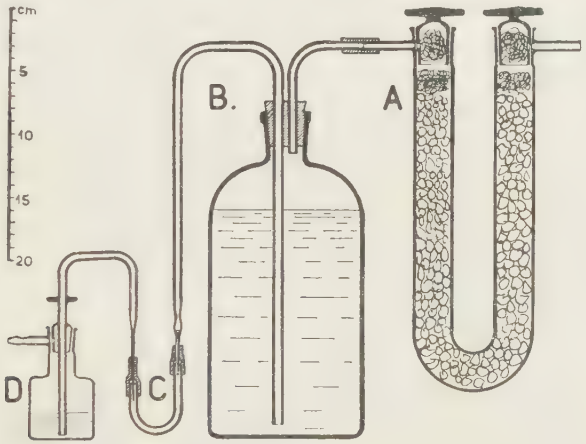


Abb. 1.

b) Die Wägebürette (siehe Abb. 1, D). Bei mikro-acidimetrischen Bestimmungen muß die Handhabung der Bürette so abgeändert werden, daß die Maßflüssigkeit nicht in Berührung mit der Luftkohlensäure kommen kann. Hierzu wird die Bürette mit dem in Abb. 2 im Querschnitt dargestellten Schliff versehen.

In Stellung I ist die Bürette in geschlossenem Zustand. Da die

Abb. 2.

enge Auslaufkapillare das Hineindiffundieren des Kohlendioxyds verhindert, kann die Maßflüssigkeit in der so verschlossenen Bürette unverändert auch längere Zeit lang aufbewahrt werden.

Wie erwähnt, wird die Maßlösung aus der Bürette durch eingepreßte, CO_2-freie Luft herausgedrängt. Um dies zu gewährleisten, wird die in Abb. 3 skizzierte Anordnung verwendet. Der Gummiball A ist durch ein Stück Gummischlauch mit der natronkalkgefüllten quadratischen Blechdose B verbunden. Zur Regelung des Maßflüssigkeitsausflusses ist der Quetschhahn C zwischengeschaltet. Letzterer wird am zweckmäßigsten auf der Natronkalkdose senkrecht befestigt. Ist die Vorrichtung außer Gebrauch, so wird der Natronkalk einerseits durch ein Gummistopfen, anderseits durch den Quetschhahn verschlossen.

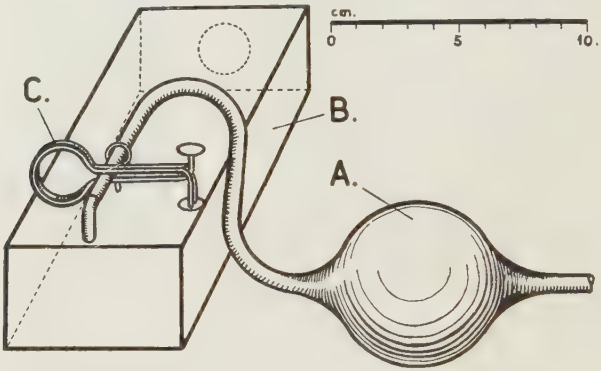


Abb. 3.

Würde man vor dem Gebrauch der Bürette ihr Ansatzrohr nur einfach mit dem Gummiball verbinden, so könnte Kohlendioxyd in die Bürette gelangen. Um dies zu vermeiden, wird der Bürettenhelm zuerst in die der Abb. 2, II, entsprechende Lage gebracht, und die Luft aus dem Gummiball durch die seitliche Öffnung des Bürettenhalses herausgepreßt. Nun verschließt man diese Öffnung mit dem Finger, öffnet den Quetschhahn der Druckvorrichtung und läßt von der Natronkalkdose Luft in den Gummiball treten. Wiederholt man dieses Verfahren, so wird die Druckvorrichtung mit CO_2-freier Luft gefüllt. Dreht man den Bürettenschliff in die in Abb. 2, III, skizzierte Lage, so wird der Innenraum der Bürette, ohne mit der atmosphärischen Luft in Berührung zu kommen, mit

der Druckvorrichtung verbunden und die Titration kann begonnen werden.

c) Die Durchrührung der Probe während der Titration geschieht bei Mikrotitrationen durch einen indifferenten Gasstrom. Bei acidimetrischen Bestimmungen kann dieser Gasstrom selbstverständlich nur dann als indifferent betrachtet werden, wenn er von solchen Bestandteilen frei ist, deren Lösungen basisch oder sauer reagieren. Am einfachsten ist entsprechend gereinigte Luft zu verwenden. Man muß sie mit konzentrierter Kalilauge und mit konzentrierter Schwefelsäure waschen. Es empfiehlt sich aber nachher, um die eventuell mitgerissenen Reagensteilchen zurückzuhalten, den Luftstrom noch durch destilliertes Wasser und durch einen Wattebausch zu leiten.

Den bei den Versuchen benützten Luftstrom lieferte ein Wasserstrahlgebläse. Die Luft wurde aus dem Freien eingesaugt und in EHMANN'schen Waschflaschen gereinigt. Um das Kohlendioxyd vollständig zurückzuhalten, wurde dabei der Luftstrom zweifach mit Kalilauge gewaschen. Vor dem ersten Gebrauch der neugefüllten Waschflaschen muß man, um einen kohlendioxydfreien Luftstrom zu erhalten, die Luft mindestens eine halbe Stunde lang durch die Apparatur leiten.

d) Das Titrationsgefäß. Es ist zweckmäßig, etwa 75 mm lange Jenaer Reagensgläschen mit 14 mm innerem, 16 mm äußerem Durchmesser und mit flachem Boden zu verwenden.

e) Das Titriergestell. Bei den Versuchen bewährte sich das in Abb. 4 skizzierte Titriergestell. Es ist eine mit Füßen und mit Glasboden versehene Blechdose, welche oben zur Aufnahme der Titrationsgefäße entsprechend durchlöchert ist. Im rechts stehenden Gläschen befindet sich die Vergleichslösung, das linke ist das eigentliche Titrationsgefäß. Die beiden werden mit Hilfe der drehbaren Milchglasplatte A von unten beleuchtet. Um die durch die Unebenheit des Gefäßbodens verursachte optische Störung auszuschalten, wird der Innenraum des Gestelles mit Wasser gefüllt. Dieses Wasser kann bei Titration von heißen Lösungen zur Erwärmung der letzteren dienen. In diesem Falle kann ein kleiner Tauchsieder verwendet werden. Zur Aufnahme desselben sowie des Thermometers dient die seitliche Tubulierung B. Vorne (in der Zeichnung unsichtbar) besitzt das Gestell noch eine kleine Stütze für die die Bürette haltende Hand. Die zum Rühren durch die Probe geleitete Luft tritt durch die Capillare, C, ein. Es emp-

fiehlt sich, diese nicht aus zerbrechlichem Glas, sondern aus Platin oder Silber herzustellen. Diese Lufteinleitungscapillare ist beweglich am Titriergestell befestigt. Man kann sie aus dem Titrationsgefäß herausheben und seitwärts drehen. Diese Beweglichkeit ist nicht nur beim Austausch des Titrationsgefäßes er-

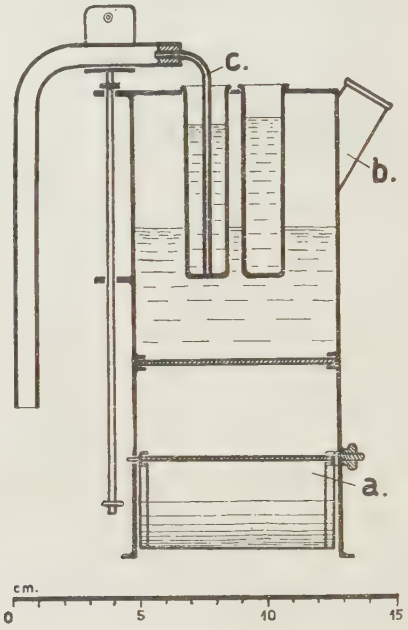


Abb. 4.

wünscht, sondern auch während der Titration. Die aufsteigenden Luftblasen erschweren nämlich den genauen Vergleich der Lösungsfarben, so daß es zweckmäßig ist, während der Beobachtung den Luftstrom durch Herausheben der Einleitungscapillare zu unterbrechen. Außerdem werden auch die Bruchteile des Maßflüssigkeitstropfen am zweckmäßigsten an der Capillare abgestreift. Zur Regelung des Luftstromes wird wieder ein mit einer Stellschraube versehener MOHR'scher Quetschhahn verwendet[24]).

Wird die Milchglasplatte mit einer „Tageslichtlampe" beleuchtet, so ist die Beobachtung der Indikator-Farbänderung auch abends entsprechend scharf.

[24]) Ztschr. anal Chem., **70**, 404, 405 (1927), **78**, 293 (1929).

Die Probe auf dem Probierstein als einfacher Nachweis von Pallado- und Iridoplatin des Handels als Vorprobe für den Analytiker.

Von **F. Goldberger** und **O. Kienberger.**

Aus dem Punzierungsamt in Wien.

(Eingelangt am 16. Juli 1931.)

In den meisten der Staaten Europas mit obligatorischer Platinfeingehaltskontrolle wird Platin und Iridium als gleichwertig für die Feingehaltsbestimmung bezeichnet. Um die zeitraubenden, mit Zerstörung des oft künstlerisch verarbeiteten Materials in Form von Geschmeiden und Juwelen bei der Prüfung verbundenen, komplizierten analytischen Proben zu vermeiden, wurden zahlreiche Strichprobeverfahren, ähnlich der Goldstrichprobe, ersonnen, um eine rasche Vorprüfung zu ermöglichen[1]).

Die meisten bisherigen Verfahren sind bei Platin auf der Verwendung der sogenannten Kochprobe aufgebaut, bei der ein möglichst säurebeständiger Probierstein (am besten Porzellankunststein) mit den aufgetragenen Vergleichsstrichen in ein auf 60 bis 100° C erhitztes Bad eines Gemisches von gleichen Teilen konz. Salzsäure und Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,33 eingetaucht und korrodieren gelassen wird. Nach der größeren oder geringeren Korrosion wird der Feingehalt beurteilt. Diese Methode liefert bei Verwendung nur mit Kupfer legierter Platine recht brauchbare Resultate. Bei Beilegierung anderer Metalle lassen sich

[1]) Vergleiche das ziemlich umfassende Werk: K. Hradecky: Die Strichprobe der Edelmetalle, Verlag Springer 1930.

verläßliche Resultate nicht erzielen. Bei zahlreichen Untersuchungen von Handelsplatinen, die mit Palladium oder erheblicheren Mengen Iridium legiert sind, wurde der Feingehalt fast durchweg viel zu hoch gefunden, während andere Kombinationen von Metallen wieder bedeutende Strichverschlechterung bedingen. (Bis zu 100/1000!)

Trotzdem können diese in der Probierpraxis geläufigen Methoden bei richtiger Arbeit und folgerichtiger Beobachtung des geübten Probierers manchen wertvollen Aufschluß über die Zusammensetzung der betreffenden Legierungen liefern, wenn sie mit den Behelfen moderner Analysenverfahren, insbesonders der Mikrochemie, Hand in Hand gehen.

Im Rahmen derartiger, einfach erscheinender Methoden kann noch wichtige Arbeit durch Herstellung möglichst ausführlicher, empirischer Tabellen geleistet werden, welche die Korrosionseinwirkung möglichst vieler Agentien auf eine möglichst große Anzahl von Legierungskombinationen erfassen. Allerdings sind die Schwierigkeiten derartiger Arbeiten infolge der Kostspieligkeit des in Betracht kommenden Materials (Edelmetalle) sowie der zur Untersuchung gelangenden Vier- bis Fünf-Stoffsysteme beträchtlich.

Technischer Fortschritt und die wechselnden Moden in der Schmuckindustrie, die sehr häufig neue und komplizierte Legurgebilde auf den Markt bringen, stellen dem Probierer immer neue und zum Teil recht schwierige Aufgaben, zu deren Lösung jedoch angesichts der notwendigen expeditiven Erledigung seines an sich großen Arbeitspensums zuerst einfache, rasche Mittel angewendet werden müssen. Unter diesen ist aber die Strichprobe, insbesonders in Form einer Reaktionsstrichprobe unter Zuhilfenahme der modernen chemischen Hilfsmittel als Schnellvorprobe, durch kein Verfahren leicht zu überbieten. Trotz vieler Unzulänglichkeiten, die dieselbe angesichts der Vielstoffsysteme manchmal noch aufweist, um derentwillen sie in vielen Kreisen oft schon totgesagt wurde, liegt es dem Probierer, der es auf diesem Arbeitsgebiet durch lange Erfahrung notwendigerweise bis zu einem gewissen Virtuosentum gebracht hat, am Herzen, dieses liebgewordene, rasche Verfahren den geänderten Verhältnissen so weit als möglich anzupassen.

Was ist daher naheliegender, als diese einfachen, chemisch-analytischen Operationen in entsprechend modifizierter Weise, auf

dem Probiersteine, unter Zuhilfenahme aller moderner Hilfsmittel, ganz oder teilweise auszuführen, welcher Vorgang sowohl für den Edelmetallchemiker wie eventuell auch den Metallchemiker neue Aussichten für eine gute, rasche Vorprüfung des zu untersuchenden Materials eröffnet.

Um nun ein einfaches Beispiel einer solchen, bisher üblichen Strichvorprobe zu geben, diene folgendes:

Wird eine der bis vor kurzem gebräuchlichen Platinlegierungen des Handels, deren Beilegierung zum größten Teil aus Kupfer besteht, zusammen mit der Probiernadel (950/00 Pt und 50/00 Cu) auf dem Probierstein gestrichen und bewirken die üblichen Säuregemische[2]) in der Wärme einen tieferen Korrosionsangriff auf dem Strich des Materials als auf dem der Nadel, so ist in der Mehrzahl der Fälle die Indikation zur Vornahme der chemischen Analyse ohne weiteres gegeben. Da die großen Scheideansalten, denen entsprechende Affinierungsverfahren zu Gebote stehen, in der Regel keine den Strich verschlechternde Metalle (wie Ag, Zn usw.) beilegieren, so handelt es sich hier im Falle eines nach dem österreichischen Gesetz unzulässigen Feingehaltes unter 950,00 Pt fast immer um ein durch Hinzuschmelzen von Arbeitsabfällen (Weißgold, Lot, Platinlot) von den Juwelieren legiertes Material.

Zeigt jedoch der Säureangriff auf dem Striche des Materials gleiche oder geringere Korrosion, so ist nach den sich auf eine überaus große Zahl von Beobachtungen in der reichen amtlichen Praxis der Verfasser stützenden Erfahrungen eine Gewähr der Probehältigkeit einer solchen Legierung noch keineswegs gegeben, da kleine Mengen mancher Metalle den Korrosionswiderstand der Legur bedeutend erhöhen können. In solchen Fällen bemerkten die Verfasser jedoch, daß beim Nachbehandeln der vom Säuregemisch angegriffenen Stellen mit verschiedenen Reagenzien (z. B. konz. $(NH_4)_2S$, 0,1 n-KJ-Lösung und andere mehr) eine tiefere Verfärbung der Strichrückstände derartiger Legierungen gegenüber den des Nadelmaterials eintrat. Insbesondere trifft dies auf die im Handel seit einiger Zeit häufig vorkommenden Palladoplatine zu, die sich bei den Juwelieren infolge ihrer leichten Bearbeitungsfähigkeit und ihrer schönen, weißen Farbe größter Beliebtheit er-

[2]) Siehe K. Hradecky, Die Strichprobe der Edelmetalle.

freuen. In solchen Fällen erweist sich die übliche Probe, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, als vollständig unzulänglich, da z. B. eine Legierung von 900/00 Platin mit 100/00 Pd sich dem Striche nach scheinbar wie Platin hohen Feingehaltes verhält.

Es ist nun den Verfassern geglückt, durch nachstehend beschriebenes Verfahren diese Platine zu charakterisieren und eine vollständig befriedigende Vorprobe für die Größe des Palladiumgehaltes und damit auch des wirklichen Platingehaltes zu ermitteln.

Prüfung von Platin mit einem Gehalt von 900 bis 980/00 Pt und Beilegierung von Reinpalladium, bezw. Palladium und Kupfer bis zu 100/00.

Die von den Verfassern ermittelte Vorprobe auf dem Steine beruht auf der Bildung und dem charakteristischen chemischen Verhalten der Alkalisalze, der Platini- und Palladichlorwasserstoffsäure. Die Kalisalze beider Säuren sind in konzentrierten Salpeter- und Salzsäuregemischen fast unlöslich. Während reines platinichlorwasserstoffsaures Kali auf dem Steine eine blaßgelbliche Farbe zeigt, zeigt das analoge palladichlorwasserstoffsaure Salz ein tiefes Kirschrot. Beide haften recht gut auf dem Metallstrichrückstand, so daß eine Trennung der überstehenden Flüssigkeit von dem Niederschlag zwecks weiterer Untersuchung leicht vorgenommen werden kann. Analog verhalten sich die übrigen Metalle der Kaliumgruppe des periodischen Systems, ähnlich auch die Ammonsalze.

Ausführung der Probe:

Auf einem gut geölten, säurebeständigen Probierstein (am besten schwarzer oder weißer Porzellankunststein) werden gleichmäßige, kompakte, zirka 4 bis 5 mm breite Striche der zu untersuchenden Legierung zwischen solchen des in der Zusammensetzung bekannten Standardmaterials aufgetragen. Quer über diese Striche zieht man mit Hilfe einer in Hundertstel Kubikzentimeter geteilten Mikromeßpipette einen in möglichst gleicher Breite gehaltenen Flüssigkeitsstreifen*) folgenden Reaktionsgemisches:

*) Ungefähr 0,15 bis 0,20 cm^3.

Konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, sp. Gew. 1,2 — 4 Volumina;

konzentrierte Salpetersäure, sp. Gew. 1,42 — 1 Volumen;

bei 20° gesättigte Kaliumchloridlösung — 5 Volumina.

Man erhitzt nun den Stein auf einem Luftbade oder auch einer nivellierten, zirka 4 mm starken Asbestplatte vorsichtig auf zirka 60 bis 100°. Bei zirka 60° beobachtet man bereits den beginnenden Korrosionsangriff des Gemisches (Gasentwicklung), beginnende Lösung der Metallstriche unter Bildung der Platini- und Palladidoppelsalze. Man hält nun den Stein auf dieser Temperatur, bis die aufgetragene Säure nahezu verdampft ist und der Niederschlag auf dem Steine gut haftet. (Oder besser ist es in den meisten Fällen reiner Pd-Legierungen, die weitere Wärmezufuhr gänzlich abzustellen, da die erlangte Eigenwärme des Steines vollkommen ausreichend ist.) Die Palladiumdoppelchloride treten mit bräunlich-gelber bis rotbrauner Farbe deutlich hervor und gestatten noch eine kolorimetrische Schätzung bei Unterschieden von 5 Tausendteilen. Die Erfassungsgrenze des Palladiums bei diesen Legierungstypen beträgt 10 Tausendteile. Die Versuche wurden an bekanntem, analysiertem Material, das 10, 20, 30, 40, 50, 60 und 100 Tausendteile Palladium enthielt, sowie einer großen Menge von analysierten Handelsplatinen ausgeführt und ergaben durchweg gute übereinstimmende Resultate. Die Beilegierung bestand in diesen Fällen sowohl aus reinem Palladium wie auch Kombinationen von Kupfer mit Palladium. Unter vielen anderen Fällen wurde z. B. eine Legierung, deren Analyse 956/00 Platin und 43/00 Palladium ergab, von uns mit 40/00 Palladium geschätzt. Damit ist aber auch die Möglichkeit gegeben, einen 50/00 übersteigenden Gehalt an Palladium in Platin zu erkennen, der den Vorschriften der meisten Punzierungsgesetze nicht entspricht.

Bewegt sich der Palladiumgehalt zwischen 10 und 50 Tausendteilen, so muß die Legierung mit Nadeln bekannter Zusammensetzung verglichen, zumindest ähnliche Korrosionsverhältnisse und Niederschlagsfarbe aufweisen (Behandlung des Strichrückstandes nach üblichen Untersuchungsmethoden). In Zweifelsfällen, besonders wenn die Vermutung naheliegt, daß die kolorimetrische Schätzung des Palladiums durch andere Metalle beeinträchtigt

werden könnte, empfiehlt es sich, unbedingt auch die qualitativen, mikrochemischen Methoden zur ungefähren Schätzung dieser Beimengungen heranzuziehen[3]).

Will man bei der Palladiumkolorimetrierung besonders schöne Farbeneffekte erzielen, so kann noch als Reagens das Cäsiumchlorid empfohlen werden. In diesem Falle verwendet man als Korrosionsgemisch eine Mischung von einem Teil konz. Salpetersäure mit fünf Teilen konz. Salzsäure, in dem man kurz vor Beginn der Erwärmung ein Körnchen eines Cäsiumsalzes auflöst. Die Farbenskala zeigt in diesem Falle Abstufungen von Chromgelb bis Leuchtendorange.

Abschließend wird nur noch bemerkt, daß sich die Methode bei der Untersuchung der Handelsjuwelierplatine bisher glänzend für die angegebenen Typen bewährt hat und durchaus verläßliche Resultate liefert.

Untersuchung von Iridoplatinen mit 900 bis 980/00 Platin und 20 bis 100/00 Iridium als Beilegierung.

Die Legierungen dieser Type setzen der Korrosion, auch bei Verwendung der stärksten Säuregemische, einen noch erheblich größeren Widerstand entgegen als die Palladoplatine. Bei einem Gehalte bis zu 10% Iridium ist nach fünf bis sechs Minuten zwar noch ein merklicher Angriff zu erzielen; bei Gehalten von über 10% Iridium zeigt sich selbst nach viertelstündiger Einwirkung nur eine äußerst schwache Oxydationsschichte. Nur die Eigenschaften der Strichfarbe, Härte, Zähigkeit und dergleichen, die mehr auf der individuellen Beobachtung und der Empfindlichkeit der Hand des erfahrenen, geübten Prüfers beruhen, lassen hier das Vorhandensein eines nicht näher zu schätzenden Gehaltes an Iridium (allenfalls auch Rhodium oder Ruthenium) vermuten. Der Platingehalt läßt sich kaum annähernd mehr schätzen, so daß fast alle bisher üblichen Strichprobeverfahren nicht mehr zum Ziele führen.

In diesem Falle kann selbstverständlich nur mehr die im Absatz Palladoplatin beschriebene neue Reaktionsstrichprobe zur An-

[3]) Vergleiche dazu die instruktive Arbeit: R. Strebinger und H. Holzer, Mikrochemie **VIII**, 264, (1930).

wendung kommen, wobei natürlich betont werden muß, daß als Vergleichsmaterial nur sorgfältigst legiertes und analysiertes Standardmaterial zur Verfügung stehen muß. Die zu untersuchende Legierung wird neben einigen mit Iridium legierten Platinnadeln auf den erwähnten Probierstein aufgetragen (gestrichen) und in der geschilderten Art und Weise mit dem Kalinitrat-Salzsäure-Gemisch behandelt. Wegen der Schwerlöslichkeit der Iridiumlegierungen muß nach anfänglich geringer Erwärmung längere Zeit auf erhöhter Temperatur durch weitere Wärmezufuhr gehalten werden. Schon bei einem Gehalte von 20 Tausendteilen Iridium kündigt sich das Iridium in Form seines iridichlorwasserstoffsauren Kalisalzes durch seine Farbe an, die auf dem Steine, auf kleiner Fläche konzentriert, in weit deutlicheren und intensiveren Nuancen erscheint als in den in der analytischen Chemie verwendeten Gefäßen. Dieselbe ist ein deutliches Rostbraun, das bei steigendem Gehalte an Iridium in tiefere Farbentöne nach Braun übergeht. Bei sehr geringem Gehalt an Iridium tritt nur eine Verfärbung des Niederschlages in Lachsrosa oder Fleischfarbe ein. Bei Gehalten von über 20 Tausendteilen beträgt die Unterscheidungsgrenze 10 Tausendteile, die Erfassungsgrenze ergibt denselben Betrag, vorausgesetzt, daß es sich im wesentlichen um ein Zweistoffsystem (Platin-Iridium) handelt. Ein altes Geräteplatin, dessen Gehalt an Iridium durch Analyse mit 30 Tausendteilen festgestellt worden war, ergab, verglichen mit einem ebensolchen von 40 Tausendteilen, noch sehr deutlich wahrnehmbare Unterschiede. Ein Platin-Iridium von 150 Tausendteilen Iridiumgehalt, das in der Reihe mit Platinen von 20, 30, 40, 50 und 100 Tausendteilen Iridiumgehalt gestrichen und mit dem erwähnten Reaktionsgemisch in der Wärme behandelt wurde, fiel durch sein ungemein träges Verhalten bereits erheblich heraus. Nach vollständigem Verdampfen des Säureauftrages und Bildung der Niederschläge auf den übrigen Metallstrichen zeigte es sich, daß eine deutlich wahrnehmbare Korrosion noch nicht eingetreten war. Erst bei nochmaliger Behandlung mit dem Gemisch in der Wärme bildete sich ein deutlich sichtbarer Niederschlag, der (wahrscheinlich infolge des noch wahrnehmbaren, fein verteilten, mohrartigen, unveränderten Metalles) ausgesprochene Tiefsepiafarbe zeigte. Legierungen mit derartig hohem Iridiumgehalte müssen daher gesondert, unter Ver-

wendung größerer Mengen des Reaktionsgemisches, eventuell mehrmals wiederholtem Säureauftrage, behandelt werden.

Mindergeübten könnte die rotbraune Farbe des Iridiumniederschlages vielleicht einen hohen Palladiumgehalt der Platinlegierung vortäuschen. Um solchen Verwechslungen vorzubeugen, empfiehlt es sich, eine Platin-Palladium-Legierung mit hohem Palladiumgehalt (etwa 100 Tausendteile Palladium) zum Vergleiche heranzuziehen und die auf dem Stein haftenden Niederschläge einer Nachbehandlung, bezw. chemischen Untersuchung zu unterziehen.

Vor allem benützt man die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der Doppelsalze. Das Iridiumsalz ist z. B. in einer wässerigen Ammoniaklösung weit schwerer löslich als das analoge Palladiumsalz, das der Auflösung weit geringeren Widerstand entgegensetzt.

Noch besser werden diese Unterscheidungsmerkmale bei Anwendung der entsprechenden, leichter löslichen Ammoniumsalze in Erscheinung treten. Zu diesem Zwecke versetzt man die zur Lösung notwendige Menge Königswasser ($4\,HCl : 1\,HNO_3$) mit Ammonchlorid oder -nitrat (statt Kaliumchlorid), wobei man jedoch, um ein Ineinanderfließen der Niederschläge zu vermeiden, jetzt den Strich der in zirka 2 mm Distanz von den Vergleichsstrichen aufgetragen ist, in der Längsrichtung mit dem Reaktionsgemisch behandelt. Zur Herstellung desselben kann man einfacherweise eine kleine Menge der Königswassermischung mit NH_4Cl oder NH_4NO_3 übersättigen und fertig aufbewahren. Die fertige Mischung ist aber nur ganz kurze Zeit haltbar. (Beständiger ist die Mischung mit 50% Wasser verdünnt, aber die erzeugten Niederschläge haften schlechter.) Auf die oben beschriebene Art, auf den Strich aufgetragen, läßt man das Gemisch auf gleiche Art, wie beschrieben, einwirken. Die Unterschiede in der Lösungs- und Reaktionsgeschwindigkeit treten hier am deutlichsten zutage.

Starke Ammoniaklösung (die Niederschläge reagieren stark sauer), gesättigt mit Ammonchlorid, lösen das Palladiumsalz nach kurzer Zeit, während die Iridiumdoppelsalze meist zehn Minuten unverändert bleiben. Dasselbe Resultat ergibt Reduktion mit wässeriger, schwefeliger Säure (gesättigte NH_4Cl-Lösung mit SO_2 gesättigt). Palladium und Iridiumammonsalz zeigen wieder

erhebliche Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit, während der Platinsalmiak, als der beständigste, unzersetzt zurückbleibt. (Diese Methode kann daher auch bei Rhodiumgehalt zu wertvollen Rückschlüssen führen.) Wenn es sich um Legierungen von Platinmetallen handelt, kann auf diese Art der Platin- und Iridiumsalmiak in von Salpetersäure leicht zu befreiender Lösung allein auf dem Steine abgeschieden werden, während die anderen Platinmetalle in Lösung bleiben. Durch Vergleiche mit den aus salpetersäurehaltiger Lösung abgeschiedenen Niederschlägen derselben Legur kann dann sogar eine gewisse Abschätzung der Mengenverhältnisse genannter Beimengungen vorgenommen werden. Nach Lösung der Niederschläge in heißem Wasser können dieselben, ebenso wie die überstehende Lösung, auf die Beilegierung edler und unedler Metalle nach den üblichen mikrochemischen Methoden weiter untersucht werden.

Zusammenfassung.

1. Das auf dem Probierstein (Porzellankunststein) gestrichene Metall ist dank seiner feinen, gleichmäßigen Verteilung (große Oberfläche) für viele Reaktionen, besonders der Mikrochemie, viel leichter zugänglich als das ursprüngliche Material.

2. Der geübte Probierer kann aus dem physikalischen Verhalten der Metalle (Härte, Farbe, Zähigkeit usw.) bei derartigen Untersuchungen wertvolle Anhaltspunkte für die Zusammensetzung einer Legierung gewinnen.

3. Durch das Auftragen als Metallstriche auf dem Probierstein und dem Festhaften von Reaktionsprodukten auf demselben werden viele Reaktionen, die sonst nur auf Umwegen erhältlich sind, einer weiteren Untersuchung auf modernem mikro- und metallchemischen Wege leichter zugänglich.

4. Es eröffnen diese Methoden einen weiteren Ausblick für die Untersuchung und Analyse von Metallegierungen aller Art für den Metallchemiker unter Verwendung äußerst geringer Materialmengen (durchschnittlich erforderlich sind 0,5 bis 2 mg für die Probenausführung).

5. Durch Verwendung innerhalb enger Grenzen genau legierten und analysierten Vergleichsmaterials wird auch eine ziemlich ge-

naue, sichere Schätzung des Gehaltes an einzelnen Komponenten von Edelmetallegierungen kolorimetrisch ermöglicht.

*

Zum Schlusse erlauben sich die Verfasser der Direktion des Hauptpunzierungs- und Probieramtes sowie der Leitung des Punzierungsamtes Wien für die durch Beschaffung entsprechenden Versuchsmaterials gewährte Unterstützung den besten Dank auszusprechen.

Mikroanalytische Methoden im Industrielaboratorium. III.[1])

Mikroapparatur zur gravimetrischen Bestimmung des Wassers in Kohlen und anderen festen Stoffen.

Von **Fr. Vetter**, Dornbirn.

(Eingelangt am 18. Juli 1931.)

In einer von einem Glasmantel umgebenen Glasröhre, die durch Toluoldämpfe (oder Dämpfe anderer Flüssigkeiten) indirekt auf 111° C geheizt ist, wird das Wasser aus der in einem Schiffchen befindlichen Kohle (bezw. einer anderen Substanz) ausgetrieben, in einer Absorptionsvorrichtung aufgefangen und gewogen. Während des Erhitzens wird ein indifferenter Gasstrom (Stickstoff) durch die Trocknungsröhre geschickt.

Diese besteht aus Jenaer Hartglas und hat etwa 8 bis 10 mm lichte Weite. Auf der einen Seite ist sie mit einem umgekehrten Schliff versehen, auf der anderen zu einem dem PREGL'schen Absorptionsröhrchen genau entsprechenden Schnabel ausgezogen. Die Einführung des Dampfes erfolgt an der Schnabelseite, in der Mitte ist das Thermometer angebracht, am anderen Ende wird der Kühler aufgesetzt, und zwar so, daß der Tubus seitlich angebracht erscheint, damit nicht das Kondensat auf die Trocknungsröhre läuft und diese abkühlt. Der umgekehrte Schliff an der Einführungsseite hat den Zweck, das Schiffchen vor der Berührung mit gefetteten Schliffteilen zu schützen.

Die Vortrocknung des indifferenten Gasstromes, der aus der Bombe kommt und zuerst einen PREGL'schen Druckregler passiert, erfolgt lediglich mit Chlorkalzium. Es befindet sich in einem PREGL'schen Absorptionsröhrchen mit Blasenzähler und muß be-

[1]) Mitteilung II siehe Mikrochemie, **X**, 109.

züglich seines Trockenheitsgrades (Wasserdampftension) dem Chlorkalzium im Wägeröhrchen gleichwertig sein. (Die alleinige Vortrocknung mit Phosphorpentoxyd ist grundsätzlich falsch!) Der Blasenzähler ist wie bei der C, H-Bestimmung geeicht und dient zur Kontrolle der Stromgeschwindigkeit, welche 3 bis 4 ccm pro Minute betragen muß, wenn die Absorption vollständig sein soll. Als Wasserabsorptionsgefäß kommt ein PREGL-Röhrchen in Anwendung. Es wird über ein Schutzrohr mit der Mariotte'schen Flasche verbunden und mit dem indifferenten Gas gefüllt gewogen. Eine Gewichtsveränderung durch Diffusion ist bei Einhaltung der genauen Wägezeiten (10 Minuten nach dem Reinigen) nicht zu befürchten.

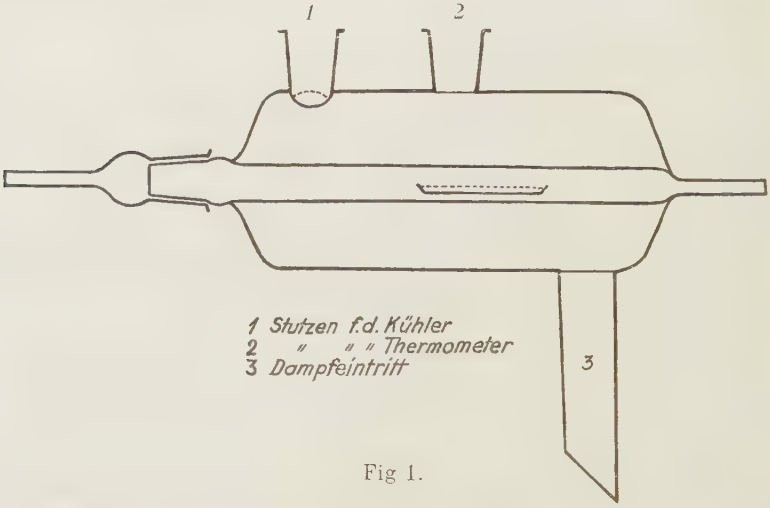


Fig 1.

Das in vorstehender Zeichnung dargestellte Apparatchen kann auch zur Trocknung von Substanzen im Vakuum benützt werden. Zu diesem Zwecke wird das Schnabelende mit der Pumpe verbunden; das Eintrittsröhrchen des Trocknungsgases (durch Watte filtrierte Luft, Stickstoff) ist kapillar so weit verengt, daß zwar ein schwacher Gasstrom von etwa 3 bis 4 ccm in der Minute hindurchgeht, die Pumpe aber zufolge ihrer größeren Kapazität doch völliges Vakuum aufrechtzuerhalten vermag.

Zum mikrochemischen Nachweis der gebräuchlichsten Schlafmittel.

Von **Robert Fischer.**

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 24. Juli 1931.)

Bedient man sich zur mikrochemischen Identifizierung von Substanzen des BEHREN'schen Systems der Kristallfällungen, so erzeugt man durch Zufügung von Reagenzien Kristalle, die dann wieder in andere, charakteristische Kristallformen zeigende Verbindungen übergeführt werden. Auf diese Weise wird die Identität eines Körpers festgestellt. Man berücksichtigt auch das optische Verhalten der Kristalle. In neuerer Zeit hat man beim Arbeiten mit kleinsten Mengen aus Gründen der Sparsamkeit besonderen Wert auf eine zweckentsprechende Reihenfolge der Operationen gelegt. Also werden vorerst die physikalischen Methoden, die keinen oder nur geringen Aufwand von Substanz erfordern, angewendet, und schließlich, wenn noch genügend Material vorhanden ist, chemische Reaktionen angestellt. Liegen z. B. Mikrosublimate vor, dann werden diese vorerst im Polarisationsmikroskop untersucht, dann der Schmelzpunkt unter dem Mikroskop bestimmt und der verbleibende Rückstand mit Hilfe von Reaktionen geprüft.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über Veronal habe ich[1]) mit Hilfe der skizzierten Arbeitsweise eine Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, kleinste Mengen der gebräuchlichsten Schlafmittel (21 Substanzen) im Harn, Blut und Liquor cerebrospinalis aufzufinden. Es ergibt sich hieraus die Möglichkeit, einmal bei Vergiftungen die Diagnose sicherzustellen und eine zweckentsprechende Therapie einzuleiten, ferner die Verteilung in Organen

[1]) R. FISCHER, Pharmaz. Monatsh., 8, 195 (1927).

und die Verweilsdauer der Schlafmittel im menschlichen Körper zu verfolgen. Für die Untersuchung genügen in den meisten Fällen vom Harn 10 bis 20 cm^3, vom Blut etwa 5 cm^3, vom Liquor 3 bis 4 cm^3. In Einzelfällen wurde auch mit 1 cm^3 Liquor das Auslangen gefunden. Da ich bei der Ausarbeitung der Methode bestrebt war, in erster Linie bei Vergiftungen die Diagnose zu erleichtern, habe ich mich bei der Auswahl der großen Anzahl von Schlafmitteln hauptsächlich auf diejenigen beschränkt, die einerseits imstande sind, eine Vergiftung herbeizuführen und die anderseits tatsächlich im Gebrauch stehen. Bei Kombinationen mit anderen Arzneimitteln (Antipyreticis) wurde nur die schlafmachende Komponente berücksichtigt. Ich vernachlässigte ferner solche Schlafmittel, die beim Vergifteten besonders leicht erkennbare Erscheinungen zeitigen, z. B. Paraldehyd (Geruch der Atmungsluft) oder leicht anzustellende Reaktionen ermöglichen (Reduktion des Harns nach Einnahme von Chloralhydrat).

Was die Methodik der Ausmittlung betrifft, kann man hierbei zwei Phasen unterscheiden:

1. Die Extraktion des Schlafmittels durch Ausschütteln mit Äther, die Verarbeitung des Extrakts, Isolierung des Schlafmittels durch Mikrosublimation und Reinigung derselben durch Umsublimieren.

2. Die Identifizierung der Sublimate durch Berücksichtigung des Sublimationspunktes und der Kristallform, durch Bestimmung der Auslöschung und der Schwingungsrichtung der Kristalle, ferner durch Ermittlung des Schmelzpunktes mit Hilfe des Mikroschmelzpunktapparats. Schließlich kann in Zweifelsfällen noch eine chemische Reaktion herangezogen werden.

Durch dieses systematische Vorgehen verkleinert sich die Anzahl der in Betracht kommenden Substanzen immer mehr und mehr und zum Schluß kommt nur noch eine einzige in Frage. Da alle behandelten Schlafmittel ätherlöslich und sublimierbar sind, erscheint der erste Teil der Ausmittlung völlig klar. Die Unterscheidung der 21 Substanzen wird aber noch dadurch erleichtert, daß man sie bereits bei der Extraktion in zwei Gruppen teilen kann:

A) In solche von saurem Charakter, das sind Barbitursäurederivate, ferner Nirvanol, die mit Äther aus saurer Lösung extra-

hierbar sind, und diesem dann durch alkalisches Wasser entzogen werden können.

B) In solche von neutralem Charakter, die durch alkalisches Wasser dem Äther nicht entzogen werden.

Es wird daher die zu untersuchende Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und dreimal mit je 10 cm^3 Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte enthalten nun die Substanzen beider Gruppen. Wurde Harn in Arbeit genommen, dann ist es manchmal vorteilhaft, den Äther durch Zugabe einer Spur Carbo medicinalis Merck zu reinigen. Es darf aber nur so viel Kohle verwendet werden, daß die Flüssigkeit beim Schütteln gerade grau erscheint. Man filtriert nach kurzem Stehen, wäscht mit Äther nach und engt auf 3 bis 4 cm^3 ein. Diese Flüssigkeit wird dann mit natronlaugehaltigem Wasser ausgeschüttelt, einmal mit 2 cm^3, dann zweimal mit 1 cm^3. Dem Äther werden durch das alkalische Wasser die Substanzen der Gruppe A) entzogen, die der Gruppe B) bleiben darin zurück. Nach Trennung der beiden Schichten wird der Äther, der Gruppe B) enthält, auf 2 cm^3 eingedunstet. Die wäßrige Flüssigkeit, die die Natriumsalze der Substanzen von Gruppe A) enthält, wird angesäuert, dreimal mit je 5 cm^3 Äther ausgeschüttelt; die vereinigten Ausschüttelungen werden nun ebenfalls auf 2 cm^3 eingedunstet. Die beiden Ätherextrakte, welche die Gruppe A) und B) enthalten, verarbeitet man nun jeden für sich in folgender Weise weiter.

Es handelt sich darum, das im Äther enthaltene Schlafmittel verlustlos zu sublimieren. Dies kann in dreierlei Weise geschehen:

1. Mit Hilfe des Stufenrohres. Der Ätherextrakt wird tropfenweise (mit einem kleinen Scheidetrichter, dessen Rohr zu einer Spitze ausgezogen ist, oder mit einem Augentropfer) auf den Boden des Stufenrohres (Sublimationsröhrchen), das in einem Heizbade hängt, aufgebracht. Jeder auffallende Tropfen verdunstet sofort und hinterläßt einen geringen Rückstand am Grunde des Röhrchens. Auf diese Weise gelangt die ganze im Äther enthaltene Substanz in das Röhrchen. Nachwaschen des Trichters mit einigen Tropfen Äther ist zweckmäßig. Diese Art der Verdampfung des Ätherextrakts hat sich bereits in mehreren Fällen gut bewährt[2]).

[2]) Vergl. R. Fischer und F. Stauder, Mikrochemie, **VIII**, 330 (1930).

Die Temperatur des Heizbades soll bei der Verarbeitung von Gruppe B 60° nicht überschreiten, da in dieser Gruppe einzelne Schlafmittel bereits ab 60° sich zu verflüchtigen beginnen. Bei Gruppe A kann bis etwa 80° gesteigert werden, da diese Substanzen erst ab 95° zu sublimieren beginnen. Nach erfolgter Verdunstung legt man ein passendes rundes Deckglas auf die Stufe im Röhrchen, so daß der Sublimationsraum geschlossen erscheint und das Deckglas als Rezipient dient. Gekühlt wird durch ein feuchtes, rundes Filtrierpapierfleckchen. Die Sublimation leitet man ein durch langsame Erhöhung der Badetemperatur, man sieht von etwa 10 zu 10° nach, ob sich ein Anflug auf dem Deckglas gezeigt hat, sind Tropfen vorhanden, reibt man mit einer Platinnadel, um die Kristallbildung anzuregen und legt das Deckglas wieder auf, man wiederholt das Reiben und wechselt schließlich das Deckglas, wenn keine Kristalle erhalten werden. Dann wird die Temperatur weiter erhöht. Haben sich durch das Reiben jedoch Kristalle gebildet oder war der Anflug von vorneherein kristallinisch, steigert man die Temperatur noch um etwa 15° und hält sie dann konstant. Es wird dann nach entsprechender Zeit die ganze vorhandene Menge des Schlafmittels auf das Deckglas sublimiert. Bildet sich ein kräftiges Sublimat, so daß Substanzmangel nicht zu befürchten ist, kann man die Kühlung weglassen, da besser ausgebildete Kristalle resultieren. Man erleidet zwar gewisse Verluste, von Vorteil ist es jedoch, daß man hierbei schöner ausgebildete Kristalle erhält.

2. Mit Hilfe eines elektrischen Sublimationsapparates, der dem Kempf'schen Apparat nachgebildet ist. Dieser besteht aus einer runden, zirka 13 mm dicken Messingplatte von 12 cm Durchmesser, die von einer Heizspule erwärmt wird. Die Platte besitzt auf der Oberseite fünf runde Vertiefungen mit einem Durchmesser von 18 bis 21 mm und verschiedene Tiefen von $^1/_3$ bis 5 mm. Außerdem bleibt noch Platz zum Auflegen eines Objektträgers auf die ebene Oberfläche. Zwischen Platte und Heizdose befindet sich ein Quecksilbergefäß, das zur Stromsteuerung dient und eine Bohrung für das Thermometer. Der Apparat erlaubt die automatische Innehaltung einer beliebigen Temperatur, im Bereiche von 30 bis 300°. Die Schwankungen betragen jeweils plus minus 1,5° C. Diese Genauigkeit reicht für unsere Zwecke vollkommen aus. Als Kühlung dient ein aufsetzbares, wasserdurchflos-

senes Glasgefäß mit eben geschliffener Grundfläche, an die die Deckgläser mit Glyzerin angeklebt werden können. Zweck des Apparates ist, ebenso wie des Kempf'schen, die konstante Einhaltung einer bestimmten, gerade angemessenen Sublimationstemperatur durch längere Zeit. Vorteile für unseren Zweck gegenüber dem Kempf'schen Apparat sind, abgesehen vom niedrigen Preis, die in der Metallplatte angebrachten Ausnehmungen verschiedener Tiefe, die ein verlustloses Abtropfen gewährleisten. Es besteht ferner die Möglichkeit, in einfacher Weise auch im Vakuum zu sublimieren. Zu diesem Zwecke läßt sich jede Vertiefung mit einer aufgeschliffenen Vakuumglocke bedecken. Der Ätherextrakt wird nun, ebenso wie vorher, auf dem Boden des Stufenröhrchens in eine solche zylindrische Vertiefung aufgetropft, wobei die Metallplatte auf zirka 50° erwärmt wird (infolge der höheren Wärmekapazität des Metalles genügt diese Temperatur vollauf). Die Sublimation wird dann in der unter 1. beschriebenen Weise durchgeführt. Dem Sublimationsabstand im Röhrchen entspricht hier die tiefste Ausnehmung in der Heizplatte.

3. Mit Hilfe des Glasnäpfchens unter dem Mikroskop. Der Ätherextrakt läßt sich auch in einem runden Glasnäpfchen von zirka 20 mm Durchmesser und 6 mm Höhe verdunsten. Das Näpfchen wird zu diesem Zweck auf den Heiztisch des Mikroschmelzpunktapparates gestellt und die Heizplatte entsprechend erwärmt. Das Abtropfen muß aber in diesem Fall vorsichtig und langsam durchgeführt werden. Es nimmt nämlich nur der Boden des Näpfchens genau die Temperatur der Heizplatte an. Die Seitenwände sind kühler, infolgedessen besteht bei zu raschem Abtropfen die Gefahr, daß beim Verdunsten der Äther über den Rand des Näpfchens kriecht und dadurch Verluste entstehen. Um das Abtropfen zu erleichtern, kann man auch ein Glasnäpfchen von entsprechender Größe in die Ausnehmung des unter 2. erwähnten elektrischen Apparates einsetzen und dort das Abtropfen bewerkstelligen. Nach erfolgter Verdunstung wird das Näpfchen mit einem Deckglas bedeckt und auf den Heiztisch unter das Mikroskop gerückt. Es kann auf diese Weise, und das ist der Vorteil dieser Arbeitsmethode, die Sublimation unter dem Mikroskop verfolgt, das heißt das Auftreten von Tröpfchen oder Kristallen sofort ohne Abnahme des Deckglases beobachtet werden. Die Um-

lagerung der Tröpfchen in Kristalle muß allerdings auch hier durch Reiben bewirkt werden.

Da bekanntlich die Sublimationstemperatur, bezw. der Temperaturbereich, bei dem die Sublimation stattfindet, für jede Substanz charakteristisch ist, seien diese Temperaturen für die in Frage kommenden Schlafmittel angeführt. Hervorgehoben muß aber werden, daß die Sublimationstemperatur abhängig ist von den Bedingungen, unter denen die Sublimation durchgeführt wird. Die nachstehend angegebenen Zahlen gelten für das Stufenrohr und das Näpfchen.

Tabelle I. Sublimationstemperaturen.

um 60°:	Neuronal, Voluntal, Novonal
80°:	Sulfonal
von 90 bis 100°:	Trional
von 95 bis 100°:	Adalin, Bromural
von 100 bis 105°:	Numal
von 105 bis 115°:	Sandoptal
von 110 bis 120°:	Dial
von 115 bis 125°:	Proponal, R 296 (Butylbromphenylbarbitursäure im Pernocton und Dormalgin)
von 120 bis 130°:	Diogenal
von 125 bis 135°:	Noctal
von 130 bis 145°:	Soneryl, Phanodorum
von 135 bis 145°:	Veronal, Nirvanol
von 140 bis 150°:	Luminal
von 145 bis 155°:	Sedormid, Acetylnirvanol

Für den elektrischen Apparat sind alle diese Zahlen um etwa 5 bis 10° zu erniedrigen. Besonders dann, wenn die Temperatur nur langsam erhöht und bei niedrigem Abstand mehrere Stunden konstant gehalten wird. Man ersieht übrigens aus dieser Tabelle, daß, abgesehen vom Sedormid, alle sauren Substanzen erst über 100° sublimieren. Es besteht also die Möglichkeit, die beiden Schlafmittelgruppen auch auf diese Weise zu trennen.

Weitere Anhaltspunkte lassen sich dadurch gewinnen, daß man das Aussehen der Sublimate und der Kristallform berücksichtigt. Unter diesem Gesichtspunkte kann man zwei Gruppen unterscheiden:

1. Es entstehen Tröpfchensublimate, bei denen erst durch Reiben

mit der Nadel die Tropfen entlang den Strichen sich zum Teil in Kristalle umwandeln, oder bei welchen durch längeres Verweilen in der Nähe der Sublimationstemperatur oder beim Abkühlen spontan einzelne Kristalle entstehen. Hierher gehören von:

Tabelle II.

Gruppe A (Substanzen, die dem Äther durch alkalisches Wasser entzogen werden):

Sandoptal: Tropfen, nach Reiben prismatische Kristalle, spitz, mit abgeschrägten Enden.

Numal: Tropfen, bald flache, viereckige Kristalle, fächerförmig angeordnet.

Proponal: Tropfen, bald Büschel und Garben aus gebogenen und verzweigten flachen Nadeln.

Phanodorm: Tropfen, nach Reiben spitze, kurze prismatische, leistenförmige Nadeln, oft verwachsen.

Luminal: Tropfen, nach Reiben schiefwinkelige prismatische und rhombische Blättchen, oft zu Drusen verwachsen.

Diogenal: Tropfen, nach Reiben lange, dünne, sternförmig angeordnete, spitze Nadeln.

R 296: Tropfen, nach dem Abkühlen Büschel und Garben aus spitzen Nadeln.

Soneryl: Tropfen, bald kurze Nadeln daraus entstehend.

Gruppe B (Substanzen, die dem Äther durch alkalisches Wasser nicht entzogen werden):

Neuronal: Tropfen, beim Abkühlen langgestreckte Platten, aus Nadeln zusammengesetzt.

Voluntal: Tropfen, beim Abkühlen flache, längsgestreifte Platten aus Nadeln.

Novonal: Tropfen, beim Abkühlen lange, flache Nadeln mit stumpfen Enden.

Trional: Tropfen, nach Reiben oder längerem Liegenlassen viereckige Plättchen.

Sulfonal: Tropfen, bald prismatische Kristalle mit schiefen Endflächen und rechteckige, plättchenförmige Kristalle.

Adalin: Tropfen, die sich rasch in feinste Nadeln umwandeln.

2. Es entstehen Sublimate, die in der Hauptsache aus gut ausgebildeten Kristallen bestehen und wenige Tropfen zeigen. Hierher gehören von:

Gruppe A:

Dial: Dicke, plastische Kristalle mit rhombischem Umriß.
Nirvanol: Feinste Nadeln, auch in Büscheln angeordnet.
Acetyl-Nirvanol: Feinste prismatische Kristalle mit abgeschrägten Enden, Spieße.
Noctal: Große prismatische, zugespitzte Nadeln.
Veronal: Prismatische Kristalle mit schrägen Endflächen. Aggregate aus kleinen, rechteckigen Plättchen.

Gruppe B:

Bromural: Dünne, lange Nadeln und feinste Nädelchen.
Sedormid: Nadeln mit abgeschrägten Enden und feinste Nädelchen.

Das so erhaltene Sublimat wird nun zur Reinigung und zur Erzielung schön ausgebildeter Kristalle einer nochmaligen Sublimation unterworfen, wobei besonderer Wert auf möglichst niedrige Temperatur und geringen Sublimationsabstand gelegt wird. Durchgeführt wird diese entweder auf der Heizplatte des Mikroschmelzpunktapparates, wobei man allerdings immer die Temperatur beaufsichtigen muß, oder man verwendet unseren oben beschriebenen oder den Kempf'schen Apparat, den man auf die gewünschte Temperatur einstellt und dann sich selbst überläßt. Man sublimiert also bei einem Abstand von zirka $^1/_3$ bis $^1/_5$ mm unter Einhaltung einer Temperatur, die 10 bis 15° unter der im Röhrchen beobachteten liegt. Das Deckglas wird hierzu in eine entsprechende Vertiefung der Platte gebracht und ein zweites größeres darübergelegt, so daß der Sublimationsraum geschlossen erscheint. Man kann auch den ebenen Teil der Platte benützen und sublimiert dann mit Hilfe von zwei zwischengelegten Deckglassplitterchen. Bei Schlafmitteln, die in Tropfen sublimieren, reibt man anfangs öfter mit der Platinnadel. Nach Beendigung des Umsublimierens betrachtet man die erhaltenen Kristalle im Mikroskop, sollten sich noch viele Tropfen außer den Kristallen vorfinden, muß man dann das Deckglas nochmals auflegen.

Ist das Sublimat in dieser Weise gereinigt, dann kommen wir zu Punkt 2, zur Identifizierung. Besonders wichtig erscheint die hierbei eingehaltene Reihenfolge der Operationen. Als sehr gut brauchbar, weil keinen Substanzverlust verursachend, erwies sich vorerst die Betrachtung des Sublimats im polarisierten Licht. Eingehende kristalloptische Untersuchungen hat in letzter Zeit W. Haas[3]) mit Erfolg durchgeführt. Für unsere Zwecke erscheint jedoch eine derart ausführliche Behandlung nicht zweckmäßig, zumal da die hier erhaltenen Sublimate aus den Körperflüssigkeiten begreiflicherweise nicht so reichlich sind und nicht so gut ausgebildete Kristalle liefern, als die von Haas aus den Reinsubstanzen erhaltenen. Außerdem erfordert die von Haas angegebene Arbeitsweise eingehende mineraloptische Vorkenntnisse.

Es wird daher zuerst nur nachgesehen, ob die Kristalle gerade, symmetrische oder schiefe Auslöschung besitzen. Die bei unseren Schlafmitteln beobachteten schiefen Auslöschungswinkel sind nie geringer als 20° und lassen sich deshalb einwandfrei feststellen. Im Anschluß daran bestimmt man mit Hilfe des Gipsplättchens (α in der Längsrichtung) die Art der Doppelbrechung im Kristall. Die Additionsfarben in der Längsrichtung, bezw. Auslöschungsrichtung werden als α-längs, die Substraktionsfarben in der Längsrichtung werden als γ-längs bezeichnet. Durch Kombination beider Ergebnisse läßt sich, wie folgende Tabelle zeigt, die Anzahl der in Betracht kommenden Substanzen vermindern. Es braucht natürlich jeweils nur eine der beiden Gruppen berücksichtigt werden, und zwar diese, deren Extrakt ein Sublimat ergab. Von der folgenden Tabelle sind vorerst nur die Rubriken „Auslöschung“ und „Schwingungsrichtung“ zu berücksichtigen.

Betrachten wir nun Gruppe A. (Tabelle III, Seite 418.)

Mit gerader oder vorwiegend gerader Auslöschung finden wir eine größere Anzahl von Substanzen. Eine Unterteilung dieser läßt sich, wie ersichtlich, leicht durch die Bestimmung der Schwingungsrichtung erreichen. Klar ist die Unterscheidungsmöglichkeit bei „gerade“. Bei „gerade und symmetrisch“ und „gerade und schief“ muß man jedoch Vorsicht walten lassen. Denn bei diesen Substanzen weist zwar der Großteil der vorhandenen Kristalle ge-

[3]) Mikrochemie, Emich-Festschrift, 1930, S. 83.

Tabelle III.

Gruppe A.

Auslöschung	Schwingungsrichtung	Schmelzpunkt	Reaktionen	Schlafmittel
gerade	α längs	124°	Halogen Probe positiv; mit Barytwasser Kristalle	Diogenal
gerade	α längs	171°	Mit Ammonphosphat gelbe Drusen und Nadeln; mit Cuoxam Kristalle	Luminal
gerade	α längs	176°	Mit Ammonphosphat sternförm. Aggregate von rechteck. Kristallen; Cuoxam und Halogen nichts	Acetyl-Nirvanol
gerade	γ längs	130° bis 132°	Mit Ammonphosphat amorphe Fällung; mit Cuoxam blaue Nadeln mit eingekerbten Enden	R 296
gerade	γ längs	139°	Mit Ammonphosphat rechteck. Plättchen und prismatische Rauten; mit Cuoxam Rauten	Sandoptal
gerade		199°	Mit ammoniakalischer Silberlösung nichts	Nirvanol
gerade u. symmetrisch	γ längs	171°	Mit Ammonphosphat prismatische Kristalle zu Büscheln vereinigt; Halogen negativ	Phanodorm
gerade u. symmetrisch	γ längs	178°	Mit Ammonphosphat Nadeln aus kleinsten Prismen, in Büscheln; Halogen positiv	Noctal
gerade und schief	γ längs	125°	Mit Barytwasser keine Kristalle; mit ammoniakalischer Silberlösung nichts; Halogen negativ	Soneryl
gerade, selten schief	α und γ längs	191°	Mit ammoniakalischer Silberlösung Sphäro-Kristalle	Veronal
schief	γ längs	145°	Mit Ammonphosphat flache, rhombische Kristalle; mit Cuoxam nichts	Proponal
schief	γ längs	138°	Mit Ammonphosphat Prismen und Nadeln; mit Cuoxam Prismen	Numal
symmetrisch u. schief	γ längs	171°	Mit Barytwasser Kristalle; mit Cuoxam Rauten	Dial

Gruppe B.

Auslöschung	Schwingungsrichtung	Schmelzpunkt	Schlafmittel
gerade	γ längs	64°	Voluntal
gerade	γ längs	73°	Novonal
gerade	γ längs	119°	Adalin
gerade	γ längs	147° (unscharf)	Bromural
gerade	γ längs	193° (unscharf)	Sedormid
schief und gerade	α längs	61° (leichtflüchtig)	Neuronal
vorwiegend symmetrisch		76°	Trional
vorwiegend symmetrisch		126°	Sulfonal

rade Auslöschung auf, es sind jedoch auch solche mit symmetrischer oder schiefer Auslöschung vorhanden und ohne weiteres zu finden, nur muß man das Präparat sorgfältig durchmustern. „Schief" ist ohne weiteres leicht zu bestimmen. Das Dial dürfte in den meisten Fällen bereits an der charakteristischen Kristallform schon von vornherein erkannt werden. Besonders erwähnen muß ich hier das Nirvanol mit seinen feinen Nädelchen, die die gerade Auslöschung nur undeutlich zeigen. Viele Kristalle bleiben in allen Richtungen grau. Es ist jedoch an seiner charakteristischen Kristallform und seinem hohen Schmelzpunkt immer leicht erkennbar.

Bei Gruppe B erübrigt sich ein näheres Eingehen.

Auf diese Weise haben wir die aufzusuchende Substanz auf einige wenige beschränkt und können nun zur letzten Phase, zur Schmelzpunktsbestimmung, schreiten. Da es sich hier um Mikrosublimate handelt, ist eine Bestimmung des Schmelz-

punktes in der üblichen Art in diesem Falle natürlich ausgeschlossen. Diese muß vielmehr unter dem Mikroskop durchgeführt werden. Apparate zur Mikroschmelzpunktsbestimmung waren zwar bisher schon bekannt, jedoch mangelte ihnen die nötige Zuverlässigkeit. Der Mikroschmelzpunktapparat von L. Kofler und H. Hilbck[4]) entspricht jedoch allen Anforderungen bezüglich Genauigkeit. Außer der Möglichkeit, mit den geringsten Substanzmengen (das kleinste Stäubchen, ein einziger, bei einer Vergrößerung von zirka 100 noch gut sichtbarer Kristall genügt) Schmelzpunktsbestimmungen durchzuführen, weist diese Art der Bestimmung noch andere Vorteile auf. So z. B. ist langdauerndes Trocknen im Vakuum unnötig. Die Kristalle liegen nämlich einzeln, es lassen sich daher Spuren von Feuchtigkeit leichter entfernen als bei einer größeren Pulvermenge, bei welchen das zwischen den Kristallen verbleibende Wasser erst durch längeres Trocknen entfernt werden kann. Für Mikrosublimate genügt daher eine Viertelstunde über Schwefelsäure. Ein weiterer Vorteil, der hier zwar nicht ins Gewicht fällt, besteht darin, bei Substanzgemischen die Schmelzpunkte der Komponenten nacheinander in einem Präparat bestimmen zu können. Es wird ferner durch die Verwendung von Elektrizität als Heizquelle und besonders durch die thermoelektrische Temperaturmessung die zur Bestimmung nötige Zeit wesentlich abgekürzt. Die Schmelzpunktsbestimmung wird in folgender Weise durchgeführt: Nach dem Trocknen bricht man (wenn es möglich ist) vom Deckglas ein kleines Splitterchen, auf dem sich wenigstens einige Kristalle befinden, ab und bestimmt damit ungefähr den Schmelzpunkt, wobei man die Temperatur um etwa 15 bis 20° pro Minute steigert. Der so beobachtete Schmelzpunkt ist infolge des allzu raschen Temperaturanstieges um 2 bis 3° zu hoch. Dann wird mit dem übrigen Sublimat die genaue Bestimmung vorgenommen und der erhaltene Wert mit Tabelle III verglichen. Bei der Gruppe B liegen die Schmelzpunkte der Substanzen so weit auseinander, daß auch Fehler von mehreren Graden das Ergebnis nicht nachteilig zu beeinflussen vermögen. Nur bezüglich des Sedormids ist zu sagen, daß, besonders wenn es sich um reichhaltige Sublimate handelt, und man die Temperatur rasch steigert, ein Schmelzpunkt von zirka 197° gefunden wird. Dünne Sublimate

[4]) Mikrochemie, **IX**, 38 (1931).

schmelzen um 193° (Literaturschmelzpunkt 193°). Die Sicherheit der Identifizierung wird aber dadurch nicht tangiert, da das Sedormid von dieser Gruppe den höchsten Schmelzpunkt besitzt. Bei Tabelle A ist bezüglich der bei der Schmelzpunktsbestimmung erhaltenen Werte und der Fehlermöglichkeiten folgendes zu sagen:

Die Schmelzpunkte der aus Blut, Harn oder Liquor gewonnenen Sublimate stimmen häufig auf den Grad mit dem der Reinsubstanz überein, wenn sorgfältig gearbeitet wurde. Kleine Depressionen bis zirka 3° kommen vor, diese werden aber immer noch keine Fehldiagnose verursachen, da, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, die Schmelzpunkte der wenigen Substanzen, die sich innerhalb dieser Gruppe nahekommen, um 4° und mehr differieren. Nach erfolgter Schmelzpunktsbestimmung wäre somit die Identität festgestellt. Der Sicherheit halber setze ich aber die möglichen Depressionen auf 6° fest. Man erhält auf diese Weise drei Paare von Substanzen, die voneinander unterschieden werden müssen. Nämlich R 296 von Sandoptal, dann Acetyl-Nirvanol von Luminal, dann Phanodorm von Noctal. In diesem Falle kann man noch chemische Reaktionen zur Unterscheidung dieser Substanzen heranziehen. In der Tabelle finden sich für jede Substanz die brauchbarsten Proben angegeben. Für die oben erwähnten drei Paare ist, wie aus der Tabelle ersichtlich, die Unterscheidungsmöglichkeit ohne weiteres gegeben. Auch die Form der Kristalle (siehe Tabelle I) kann hier mit Erfolg berücksichtigt werden. Fast alle hier angegebenen Reaktionen werden, und das ist bei den geringen Substanzmengen von Vorteil, mit dem bereits geschmolzenen Sublimat durchgeführt werden. Das Präparat muß deshalb sofort nach der Schmelzpunktsbestimmung aus dem Apparat entfernt werden, um eine Verflüchtigung zu vermeiden. Die Durchführung der Reaktion sei im folgenden angegeben:

1. Probe mit Ammonphosphat: Die geschmolzene Substanz wird in soviel 2%iger Kalilauge gelöst, daß gerade der Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas von Flüssigkeit erfüllt ist. Dann wird das Deckglas aufgehoben und in das verbleibende Tröpfchen eine nicht zu kleine Menge Ammonphosphat gebracht. War das Sublimat besonders spärlich, dann empfiehlt es sich, durch leichtes Erwärmen den Lösungstropfen vorher etwa auf die Hälfte einzudampfen. Das Deckglas wird wieder aufgelegt und nach zwei

bis drei Minuten die abgeschiedenen Kristalle beobachtet. R 296 und Sandoptal, ferner Acetyl-Nirvanol und Luminal lassen sich auf diese Weise deutlich unterscheiden.

2. Probe auf Halogen: Der geschmolzene Rückstand wird mit einem Tröpfchen Alkohol gelöst, dieser dann auf einen vorher schwach geglühten, 1 cm breiten Kupferblechstreifen gebracht. Nach dem Verdunsten wird das Streifchen in die Flamme gehalten. Man erkennt am kurzen, grünen Aufleuchten die Anwesenheit von Halogen. Alkohol und Kupferstreifen müssen natürlich vorher auf die Abwesenheit von Halogen geprüft werden.

3. Probe mit Cuoxam: Nach Zusatz einer möglichst geringen Menge Cuoxam scheiden sich nach einiger Zeit häufig am Rande des Deckglases Kristalle aus. In gleicher Weise wird mit ammoniakalischer Silberlösung behandelt.

Bei der Barytwasserreaktion ist es zweckmäßig, intakte Kristalle des betreffenden Schlafmittels zu verwenden. Es genügt ein kleines Deckglassplitterchen. Aus den eingelegten Kristallen wachsen dann feinste Nädelchen der Barytverbindung heraus. Es erscheint also die Identifizierung der Kristalle hiermit erledigt.

Nach Klarlegung der Methodik erübrigt es sich nun, ihre Leistungsfähigkeit zu besprechen. Wie durch Versuche mit absichtlich zugesetzten Schlafmitteln bei Harn, Blut und Liquor bewiesen wurde, gelingt es, im Untersuchungsmaterial vorhandene Schlafmittel bei Verarbeitung von 2 cm^3 Flüssigkeit noch in einer Verdünnung von durchschnittlich 1 : 25.000 nachzuweisen. Die Empfindlichkeit, bezw. die Grenzkonzentration, die eben noch einen einwandfreien Nachweis erlaubt, ist vor allem von der Menge des Untersuchungsmaterials und von der Löslichkeit des Schlafmittels abhängig. Am empfindlichsten ist der Nachweis bei den Substanzen durchzuführen, deren Löslichkeit in Wasser besonders gering ist. So lassen sich z. B. Veronal, Nirvanol, Sedormid, Luminal, Acetyl-Nirvanol, Noctal, Numal und Dial noch durchschnittlich in einer Verdünnung von 1 : 40.000 nachweisen. Für Veronal hatte ich in einer früheren Mitteilung als Grenzkonzentration 1 : 100.000 angegeben, da hier eben die Verhältnisse besonders günstig liegen. Für die übrigen, im Wasser etwas leichter löslichen Körper kann als Grenzkonzentration 1 : 20.000 angegeben werden. Es ist im allgemeinen günstiger, bei diesen Sub-

stanzen von Liquor und Blut je 5 cm³, von Harn 10 bis 15 cm³ zu verwenden.

Um eine bessere Übersicht über den Gang des Nachweises zu vermitteln, erscheint es angebracht, die Hauptpunkte der Untersuchung kurz festzuhalten: Das angesäuerte Untersuchungsmaterial wird mit Äther gründlich ausgeschüttelt, bei Harn mit Kehle gereinigt, und der eingeengten Flüssigkeit mit alkalischem Wasser die sauren Bestandteile entzogen. In der ätherischen Lösung bleiben die neutralen Bestandteile (Gruppe B) zurück. Die wässerige Lösung enthält die Natriumsalze der Gruppe A. Nach Trennung der Flüssigkeiten wird die wässerige nach dem Ansäuern mit Äther erschöpft und der Ätherextrakt, der jetzt die Substanzen der Gruppe A enthält, ebenfalls eingeengt. Beide Extrakte werden nun getrennt weiterverarbeitet, das heißt verdunstet und der Sublimation unterworfen. Dies geschieht entweder im Stufenrohr, im elektr. Apparat oder im Näpfchen. Hat man entweder bei Extrakt A oder B durch vorsichtiges Erhitzen einen Beschlag von Tröpfchen oder nach Reiben Kristalle erhalten, wird die Temperatur zwecks quantitativer Sublimation konstant gehalten.

Aus der Form der erhaltenen Kristalle und der bekannten Sublimationstemperatur können bereits gewisse Substanzen ausgeschlossen werden. Zur Reinigung wird bei niedriger Temperatur und bei geringem Abstand das Sublimat ein zweites Mal sublimiert. Zur Identifizierung wird vorerst Auslöschung und Schwingungsrichtung der Kristalle bestimmt und die Ergebnisse mit der Tabelle III verglichen. Sodann wird die Bestimmung des Schmelzpunktes durchgeführt. Die Depression kann etwa 3° betragen. Oft stimmt der Schmelzpunkt aber ganz genau mit der Reinsubstanz überein. Sollten noch Zweifel vorhanden sein, können chemische Reaktionen durchgeführt werden. Verwendet wird hierzu das bereits geschmolzene Sublimat.

Bevor ich auf die mit Hilfe dieser Methode in praxi nachgewiesenen Vergiftungen eingehe, muß über das Schicksal der Schlafmittel im menschlichen Körper einiges gesagt werden. Die Kenntnis der Ausscheidungsverhältnisse erleichtert naturgemäß, wenn bereits irgendein Verdacht besteht, die Auffindung des Schlafmittels sehr. Man wird deshalb von den erhältlichen Unter-

Tabelle IV. (a)

Datum der Einlieferung	Name	Material, untersucht am	Anzahl der Sublimate
11. V. 1929	M. R.	3 cm³ Liquor, 12. V. 10 cm³ Blut, 15. V.	mehrere Sublimate „ „
17. VIII. 1929	F. L.	10 cm³ Liquor, 17. V. 50 cm³ Liquor, 19. V.	3 Sublimate 1 Sublimat
26. IX. 1929	F. S.	15 cm³ Liquor, 27. IX. 5 cm³ Blut, 28. IX. 4 cm³ Blut, 3. X. 5 cm³ Blut, 9. X.	viele Sublimate mehrere „ noch deutlich positiv „ schwach „
6. X. 1929	L. M.	2 cm³ Liquor, 7. X.	mehrere Sublimate
18. II. 1930	A. R.	3 cm³ Liquor, 19. II.	spärl. Sublimate
27. V. 1930	M. H.	2 cm³ Liquor, 28. V.	2 Sublimate
22. VII. 1930	M. H.	20 cm³ Liquor, 22. VII.	mehrere Sublimate
22. VII. 1930	W. A.	20 cm³ Liquor, 23. VII. 15 cm³ Liquor, 24. VII. 10 cm³ Liquor, 25. VII.	2 Sublimate 1 Sublimat nur Spuren
3. VIII. 1930	W. P.	20 cm³ Liquor, 3. VIII.	viele Sublimate
19. IX. 1930	D. B.	50 cm³ Liquor, 20. IX.	1 Sublimat (wenig)
27. X. 1930	M. T.	10 cm³ Liquor, 27. X.	3 Sublimate
21. I. 1931	F. S.	3 cm³ Liquor, 21. I.	2 Sublimate
5. II. 1931	F. D.	5 cm³ Liquor, 5. II.	2 Sublimate
14. VII. 1931	K. A.	6 cm³ Liquor, 15. VII.	3 Sublimate

Tabelle IV. (b)

Identifiziert als	Alter des Patienten	Geschlecht des Patienten	Bemerkung
Veronal	28 Jahre	weiblich	10 g Veronal eingenommen. 7 Tage bewußtlos, Heilung.
Noctal	25 Jahre	männlich	2 g Noctal eingenommen, am nächsten Tag wieder gesund.
Veronal	24 Jahre	männlich	Zirka 20 g Veronal eingenommen. Nach 14 Tagen geheilt entlassen. Beachtlich ist bei diesem Fall, daß es gelang, noch nach 12 Tagen im strömenden Blut Spuren von Veronal nachzuweisen.
Veronal	24 Jahre	weiblich	Zirka 10 g eingenommen. Exitus am 7. X. Das ganze Gehirn, aber auch andere Organe, z. B. Milz, enthielt große Mengen Veronal.
Veronal	48 Jahre	männlich	Zirka 8 g eingenommen. Exitus am 19. II.
Veronal	30 Jahre	weiblich	4 bis 5 g Veronal eingenommen. Dauer des Schlafes zirka 12 Stunden.
Veronal	30 Jahre	weiblich	Zirka 6 g Veronal eingenommen. Dauer des Schlafes zirka 24 Stunden.
Veronal	31 Jahre	weiblich	Menge des eingenommenen Somnifens (veronalhaltig) unbekannt. Nach 2 Tagen frei von Vergiftungssymptomen.
Veronal	28 Jahre	männlich	Etwa 4 bis 6 g eingenommen. Nach 3 Tagen gesund entlassen.
Phanodorm	49 Jahre	weiblich	2 g Phanodorm eingenommen, 24 Stunden bewußtlos. Nach 2 Tagen geheilt entlassen.
Veronal	35 Jahre	weiblich	Zirka 4 g eingenommen (Veronal). Nach 2 Tagen gesund entlassen.
Veronal	28 Jahre	weiblich	Zirka 8 bis 12 g Veramon, das ist 3 bis 4 g Veronal eingenommen. Heilung.
Veronal	33 Jahre	weiblich	Zirka 5 g Veronal eingenommen. Heilung.
Veronal	27 Jahre	weiblich	Zirka 10 g Veronal eingenommen. (Punktion zirka 1 Stunde nach Einnahme des Veronals.) Exitus am 15. VII.

suchungsmaterialien jenes wählen, bei dessen Verarbeitung am meisten Aussicht auf Erfolg besteht. Bei Versuchen mit therapeutischen Dosen ist es sogar unbedingt nötig, darüber orientiert zu sein, um bei negativem Ausfall der Probe keine Fehlschlüsse zu ziehen. Leicht zerstörbare Substanzen lassen sich z. B. im Harn nicht mehr auffinden, wenn es sich um therapeutische Dosen handelt, in diesem Falle muß auf Liquor oder Blut zurückgegriffen werden. Zur näheren Charakterisierung der Ausscheidungsverhältnisse der behandelten Schlafmittel habe ich diese unter weitgehender Berücksichtigung der Literatur in drei Gruppen eingeteilt. Es muß aber gleich hervorgehoben werden, daß diese Einteilung keinen Anspruch auf absolute Sicherheit erhebt, sondern lediglich eine gewisse Gruppierung der Schlafmittel bezweckt:

1. Substanzen, die im Harn selbst nach therapeutischen Dosen häufig, bei Vergiftungen jedoch immer als solche unverändert aufgefunden werden. Diese erleiden im Körper nur einen teilweisen Abbau, so das Veronal (80%), Dial (26%), Diogenal (30%), Numal (16%), Luminal (20%), Nirvanol und Sulfonal. Die eingeklammerten Zahlen stellen nach Angaben der Literatur die im Durchschnitt unverändert ausgeschiedene Menge des Schlafmittels dar. Es ist jedoch hier zu berücksichtigen, daß, abgesehen von der verabreichten Dosis, die Menge des wiedergefundenen Schlafmittels stark abhängig ist von der individuellen Reaktionsfähigkeit und dem momentanen Zustand des betreffenden Menschen. Bei Fieber kann z. B. die Eliminationsgeschwindigkeit bedeutend geändert werden.

2. Substanzen, die im Harn nur spurenweise, mehr höchstens bei exzessiven Dosen, in Blut und Liquor aber noch leicht aufgefunden werden: Noctal, Acetyl-Nirvanol, Voluntal, Trional, Soneryl.

3. Substanzen, die im Harn keinesfalls, hauptsächlich im Liquor, schon weniger im Blut gefunden werden. Aber auch dort ist infolge des raschen Abbaues die Möglichkeit des Nachweises auf eine kurze Zeitspanne nach der Einnahme beschränkt: Sandoptal, Neuronal, Neodorm, Adalin, Bromural, Phanodorm, Novonal, Sedormid. Nach den Angaben der Literatur, die zum Teil durch Tierversuche gestützt sind, finden sich diese selbst bei hohen Dosen nicht mehr im Gesamtharn. Abbauprodukte irgendwelcher

Art, z. B. Bromausscheidung, sind hier nicht berücksichtigt. Da die Wirkung eines Schlafmittels in den meisten Fällen die Anwesenheit der unveränderten Substanz selbst im Nervensystem, bezw. im Liquor voraussetzt, wird man also in diesem Falle vorerst den Liquor untersuchen.

Um nun zu beweisen, daß die im vorhergehenden beschriebene Arbeitsweise sich auch im Ernstfalle bei der Diagnose von Vergiftungen bewährt hat, seien im nebenstehenden die von mir im Laufe der letzten Jahre untersuchten Fälle angeführt. Es handelt sich meist um Selbstmordversuche mit zum Teil tödlichen Ausgang. Das Untersuchungsmaterial stammt hauptsächlich von der medizinischen Klinik, und es sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. Steyrer für die Überlassung des Materials bestens gedankt. (Tab. IV, S. 424 u. 425.)

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß das Veronal bei Suicidversuchen immer noch eine dominierende Stellung einnimmt, und daß es in allen Fällen gelang, das die Vergiftung bedingende Schlafmittel nachzuweisen. Nachdem es in einigen Fällen erwünscht gewesen wäre, die Menge des eingenommenen Schlafmittels annähernd zu bestimmen, wurden Versuche angestellt, die Sublimate aus einer bestimmten Anzahl von Kubikzentimetern Liquor zu wiegen und daraus gewisse Anhaltspunkte zu gewinnen. Über die damit erzielten Ergebnisse sowie auch über weitere eingehende Versuche zur Erforschung der Ausscheidungsverhältnisse einzelner Schlafmittel wird an anderer Stelle berichtet werden.

Zum Abschluß erübrigt es sich, noch über zwei Versuche mit therapeutischen Dosen zu berichten, bei welchem das eingegebene Schlafmittel in dem nach einigen Stunden abgenommenen Liquor noch nachgewiesen werden konnte.

1. P. S. Durch mehrere Wochen 0,1 g Luminal täglich. Drei Stunden vor der Lumbalpunktion 0,2 Luminal. Aus 10 cm^3 Liquor konnten zwei kräftige Sublimate erhalten werden. Der Schmelzpunkt stimmte auf den Grad genau mit dem der Reinsubstanz überein.

2. S. J. 13 Stunden und zwei Stunden vor der Punktion je 0,2 g Dial. Aus 4 cm^3 Liquor konnte ein spärliches Sublimat mit richtigem Schmelzpunkt erhalten werden.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren beschrieben, das den Nachweis von 21 Schlafmitteln im Harn, Blut und Liquor erlaubt.

Dem Untersuchungsmaterial wird das Schlafmittel mit Äther entzogen, durch Schütteln mit alkalischem Wasser gehen die vorhandenen Barbitursäurederivate in dieses über und werden so von den übrigen im Äther verbleibenden Substanzen getrennt. Nach Ansäuern der alkalischen Lösung wird diese wieder mit Äther erschöpft, so daß schließlich zwei Ätherextrakte resultieren. Die Isolierung und Reinigung des darin vorhandenen Schlafmittels erfolgt durch entsprechende Verdunstung und nachfolgende Mikrosublimation, die auf dreierlei Art durchgeführt werden kann. Aus der Sublimationstemperatur und dem Aussehen der Mikrosublimate erhält man bereits gewisse Anhaltspunkte zur Identifizierung der Substanz. Zur besseren Reinigung wird das Mikrosublimat noch umsublimiert.

Die erhaltenen Kristalle werden dann im Polarisationsmikroskop angesehen, Auslöschung und Schwingungsrichtung ermittelt und schließlich der Schmelzpunkt auf den Mikroschmelzpunktapparat bestimmt. In einer Tabelle wird dann auf Grund der erhaltenen Ergebnisse die in Betracht kommende Substanz aufgesucht. Im Zweifelsfalle wird mit dem beim Schmelzpunkt erhaltenen Rückstand eine chemische Reaktion ausgeführt. Es wird also zur Identifizierung im ganzen nur ein Sublimat benötigt.

Die Methode wurde an absichtlich mit Schlafmitteln versetztem Untersuchungsmaterial auf ihre Empfindlichkeit geprüft. Ferner wird der Abbau im menschlichen Körper und die Ausscheidungsverhältnisse unter Berücksichtigung der Literatur diskutiert. Um zu beweisen, daß sich die Methode auch in der Praxis bewährt hat, sind eine Anzahl von Vergiftungsfällen angeführt, bei welchen es immer gelang, das Schlafmittel nachzuweisen und so die Diagnose sicherzustellen. Auch Versuche mit therapeutischen Dosen wurden mit gleichem Erfolg durchgeführt.

Anmerkung bei der Korrektur.

Mikrosublimate von reiner Isopropylbarbitursäure (Numal) lassen, wenn sie in gewöhnlicher Weise, ohne Reiben mit einer Nadel, also nicht so wie in obiger Arbeit angegeben, hergestellt

werden, zwei Kristallformen erkennen, die zwei Modifikationen darstellen. Die metastabile Modifikation findet sich in Form von dünnen, flachen, leistenförmig zugespitzten Kristallen, die oft parallel verwachsene Aggregate bilden. Sie löschen gerade aus und schmelzen bei 133,5 bis 134,5°. Die geschmolzenen Tropfen verwandeln sich, wenn Kristallkeime der stabilen Modifikation vorhanden sind, knapp nach dem Schmelzen bei etwa 136° in Kristalle der stabilen Modifikation.

Die stabile Modifikation besteht aus dicken, viereckigen und rechteckigen Kristallen und prismatischen Nadeln, oft in Garben angeordnet. Sie liegen häufig in substanzfreien Höfen und zeigen schiefe Auslöschung. Der Schmelzpunkt beträgt 138,5 bis 140,5°. In Vacuum-Sublimaten sind die Kristalle der metastabilen Modifikation körperlicher und besser ausgebildet und ähneln äußerlich den Kristallen der stabilen Modifikation.

Microchimie des dérivés médicamenteux de l'acide cinchoninique (Atophan et Fantane).

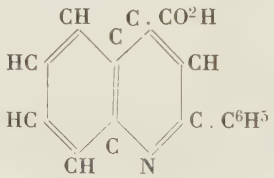
Par **Georges Denigès.**

Professeur honoraire à la Faculté de Médecine de l'Université de Bordeaux.

(Eingelangt am 27. Juli 1931.)

I.

L'atophan, médicament destiné à combattre les rétentions uriques et leurs diverses manifestations (rhumatisme, goutte et ses tophus, ainsi que cherche à le rappeler le nom qu'il porte dans l'industrie pharmaceutique, et qui est tiré de mots grecs: *α*, privatif et *τοφός*, tuf, concrétion) est le dérivé phénylé (en 2) de l'acide cinchoninique qui est lui même de l'acide quinoléique-carbonique. C'est donc, au point de vue de la nomenclature établie, de l'acide phénylquinoléine (2), carbonique (4) et il doit être représenté par le graphique:



On peut très aisément le caractériser avec des fractions de milligramme et en quelques instants, par microchimie, en utilisant soit la méthode des dissolvants avec évaporation consécutive, soit celle des précipitants après solubilisation alcaline que permet sa fonction acide.

Dans tout ce qui va suivre et pour éviter des répétitions, il est entendu que chaque essai sera effectué sur un petit tas du produit en poudre (tel, d'ailleurs, qu'il se présente dans ses cachets

pharmaceutiques), placé au centre d'une lame de verre porte-objet. Sa masse ne devra pas excéder 2 à 3 dixièmes de milligramme et son diamètre ne dépassera pas, sensiblement, 2 millimètres.

Action des dissolvants neutres. — Parmi les dissolvants neutres, celui qui convient le mieux à l'atophan est l'acétone ordinaire. Pour l'utiliser à la diagnose de ce produit, sur une prise d'essai on dépose, avec une baguette de verre, une gouttelette d'acétone telle qu'après étalement et évaporation complète elle laisse un résidu (enduit blanc) d'environ 10 à 11 millimètres de diamètre. Cette évaporation se fait spontanément et très vite, à la température ordinaire. On examine, au microscope, les zones périphériques de ce résidu et l'on constate qu'elles sont formées de groupements nummulaires, très faiblement colorés en jaune brunâtre, le plus souvent circulaires, parfois un peu elliptiques et quelquefois hérissés ou crénelés de pointes minuscules qui sont constituées par de tout petits cristaux prismatiques. Si l'on passe en revue le zones plus centrales, on y trouve, le plus souvent, de petits cristaux lamellaires allongés, habituellement terminés par un pointement.

La figure I représente ces divers aspects examinés à un grossissement de 350 à 400 diamètres, à sec et sans recouvrir la prèparation d'une lamelle.

Action des dissolvants alcalins. — Grâce à sa fonction acide, l'atophan se dissout facilement dans les alcalis, en se combinant avec eux. Quand on emploie, comme dissolvant, l'ammoniaque (une gouttelette de ce liquide étant portée sur la prise d'essai) et qu'on étale un peu la solution sur une surface circulaire d'environ 1 centimètre de diamètre, pour avoir une évaporation assez rapide à la température ordinaire, on observe à sec, au microscope (75 à 100 diamètres), surtout dans les zones périphériques, des apparences de longs prismes (qui sont, en réalité des pyramides très allongées), groupés en faisceaux, souvent divergeant d'un centre commun, l'ensemble simulant une sorte de marron d'Inde, à piquants serrés et très longs (partie gauche de la figure II). Si, au lieu d'étaler cette solution et de la laisser spontanément s'évaporer, on la recouvre, aussitôt formée, d'une gouttelette d'acide sulfurique dilué au dixième — en volume —

on observe la production d'un trouble blanc formé d'atophan libéré. Ce trouble disparait lorsque l'acide est en excès par rapport à l'ammoniaque, la fonction alcaline de l'atophan (son azote quinoléique) contractant, alors, une combinaison soluble avec SO^4H^2.

Si, enfin, cette solution étant obtenue, ou y apporte de nou-

Fig. I.

veau de l'ammoniaque par fines gouttelettes, ou constate la formation d'un trouble blanc, laiteux, disparaissant d'abord lorsqu'on mélange les liquides mais qui finit par rester permanent, à un moment donné, à moins que l'ammoniaque n'ait été ajoutée en excès. Cette permanence obtenue, le précipité d'atophan libre, auquel est dû le trouble, se transforme en petits îlots cristallins, ayant au microscope (750 D), l'aspect représenté dans la partie droite de la figure II, si l'on a soin de pratiquer des frictions prolongées et circulaires, avec la pointe d'un agitateur, sur la partie de la plaque de verre portant la préparation, laquelle, lors de l'examen microscopique, devra, cette fois, être recouverte d'une lamelle de verre.

Si l'apport d'ammoniaque (au début de l'essai) est tel que

l'atophan soit juste humecté, la dissolution semble d'abord se faire mais, si l'on frotte circulairement le verre, au niveau de la préparation, avec la pointe d'une baguette de verre, il se produit un précipité abondant, compact de longues et fines aiguilles d'atophan ammoniacal.

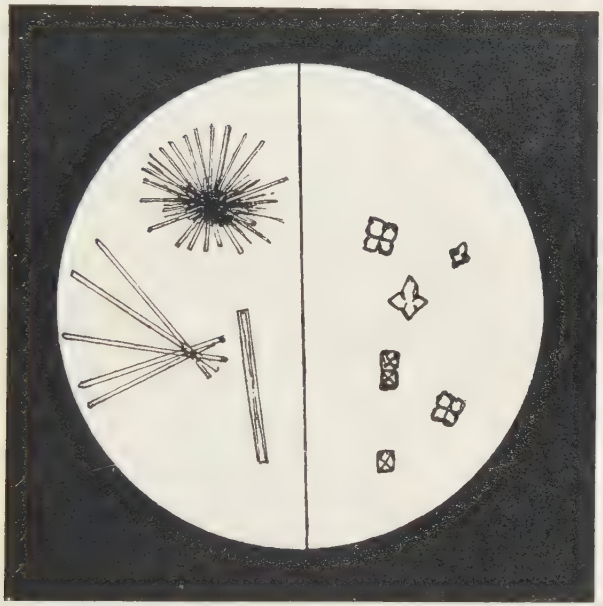


Fig. II.

Avec la lessive de soude (D = 1,33) — diluée de deux fois son volume d'eau — et par simple humectation, un même phénomène apparait. Les aiguilles cristallines formées qui ont même aspect microscopique et même enchevêtrement que les précédentes, sont constituées par la combinaison sodique de l'atophan. Elles disparaissent par un excès de soude ou d'eau. Ces deux réactions microchimiques sont très caractéristiques.

En substituant, à la soude au tiers, l'hypobromite de sodium qui sert au dosage de l'urée et qui a pour base de la lessive de soude — également au tiers — additionnée du trentième de son volume de brome, on obtient les mêmes résultats qu'avec la soude seule (le réactif n'agissant, dans ce cas, que par l'alcali qu'il contient); mais si, ajoutant une autre goutte d'hypobromite pour

faire, après mélange, disparaître le précipité, on acidule ensuite la préparation, par une goutte d'un volume suffisant d'acide sulfurique au dixième, on détermine la production d'un précipité orangé, amorphe, formé par un dérivé bromé de l'atophan.

Si, dans la solution sodique d'atophan, on ajoute une gouttelette d'une solution d'iode ioduré à 1—2 p. 100 (tel que l'iode décinormal des laboratoires) et si, après mélange, on acidule avec SO^4H^2 au dixième, en volume, obtient un précipité marron, amorphe, d'atophan iodé.

Enfin, la prise d'essai d'atophan se dissout aisément dans une goutte de solution d'hypochlorite de sodium. La solution, acidulée, fournit un précipité blanc, légèrement jaunâtre, amorphe, d'un dérivé chloro-atophanique.

Ces diverses réactions permettent de caractériser, d'une manière absolument certaine, ce médicament en n'employant pas plus de 1 à 2 milligrammes, e n t o u t, de produit.

On peut les compléter, en quelque sorte, à l'aide d'une réaction microchimique dans laquelle on utilise la voie sèche; en voici le détail:

Lorsqu'on fond l'atophan à une température suffisante, il fond, puis perd CO^2 en donnant de la phénylquinoléine. En continuant à chauffer, celle-ci se résout en vapeurs qu'on peut condenser sur une lame de verre porte-objet. Elle apparait, alors, sous forme de petits cristaux bacillaires.

Dans la pratique, on mettra quelques milligrammes du produit à essayer dans une petite cupule ronde, de porcelaine, dont le diamètre d'ouverture ne dépassera pas, sensiblement, 2 centimètres. La cupule, tenue avec une pince métallique, sera portée dans une flamme chauffante de brûleur Bunsen jusqu'à ce qu'il s'en dégage, vivement, des vapeurs blanches. A ce moment, tout près de son orifice et comme pour le couvrir, on laissera quelques instants — en la portant avec la main libre — une lame de verre porte-objet, jusqu'à ce qu'il se soit formé un enduit blanc, en une partie de sa surface. C'est cet enduit qu'après refroidissement on examinera au microscope, à sec. En le recouvrant d'une goutte d'acétone, on le dissoudra et le dissolvant, en s'évaporant, abandonnera des cristaux plus volumineux que ceux que la sublimation aura, d'abord, donnés.

II.

Le fantane est le résultat de la combinaison de l'atophan avec l'éthyluréthane, c'est donc un phénylcinchonoyluréthane.

Le blocage du groupe carboxyle de l'acide phénylcinchoninique, qu'il renferme, par l'éthyl — uréthane ne se prêtant pas aux réactions successives de salification et de libération que présente,

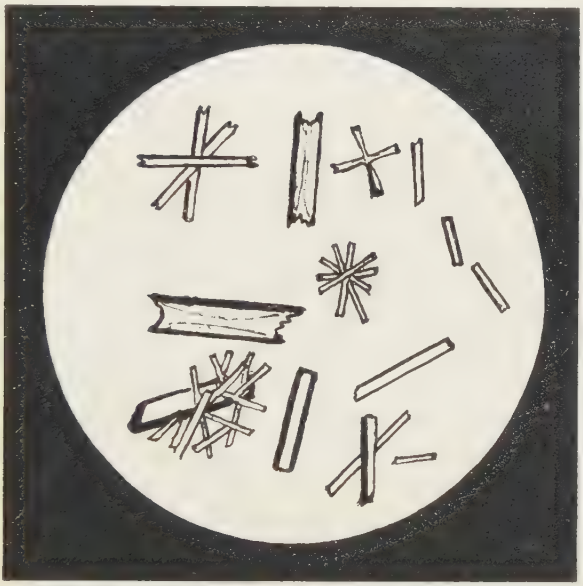


Fig. III.

si facilement, l'atophan ce n'est pas de ce côté qu'on peut tenter des réactions microchimiques de ce produit.

L'action des dissolvants, par contre, conduit à de forts bons résultats. Cependant, il faut ajouter que le nombre de ces véhicules pouvant dissoudre le fantane est très limité. Sensiblement inattaquable par le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone, l'oxyde d'éthyle et les alcools méthylique et éthylique, ce corps ne compte guère, comme bons dissolvants, que l'acétone et l'acide acétique, ce dernier, de préférence, additionné du double de son volume de chloroforme afin d'en activer l'évaporation et d'en éviter un étalement excessif.

Pour les appliquer à la caractérisation du fantane, on opérera

comme il a été indiqué pour l'atophan (répartition de quelques fractions de milligramme — plus avec le chloroforme-acétique qu'avec l'acétone, à cause de l'étalement final — du produit dans une gouttelette de dissolvant). Après évaporation spontanée et complète du liquide, on examinera la préparation à sec, de préférence dans les zones périphériques, en cherchant à l'avance une région bien régulièrement garnie, à l'aide d'un faible grossissement (120 à 150 diamètres). La figure III donne, à un grossissement de 400 diamètres, l'aspect de cristaux de fantane libérés de leur solution acétonique.

Avec le chloroforme-acétique, ils présentent les mêmes apparences générales, sont plutôt légèrement plus gros et leurs arêtes terminales sont souvent plus régulières, offrent moins d'érosions que les précédentes.

On peut compléter ces caractères microchimiques par des réactions dues à la présence du noyau quinoléique dans le produit étudié et tout à fait semblables à celles que nous avons décrites au sujet de l'atophan. Il suffit, pour cela, de diviser quelques parcelles de la substance examinée soit dans une gouttelette d'hypobromite de sodium et d'aciduler, ensuite, par une gouttelette d'acide sulfurique au dixième, ce qui amènera la formation d'un dérivé bromé, orangé; soit dans une gouttelette de lessive de soude au tiers, additionnée, ensuite, d'une gouttelette de solution iodo-iodurée. L'acidulation ultérieure du liquide fera apparaître un précipité marron résultant de la production d'un dérivé quinoléique iodé. On peut, encore, procéder par sublimation, après pyrogénèse, comme avec l'atophan. Le sublimé, obtenu sur lame de verre, sera d'abord dissous dans une gouttelette d'acétone. L'évaporation réalisée, le second résidu sera rayé avec une baguette de verre, en procédant par frictions circulaires, prolongées durant quelques instants. Il se forme, ainsi, des amas de lamelles quadratiques, allongées, très nettes.

Über einige neue Methoden der präparativen Mikrochemie.

Vorläufige Mitteilung.

Von **J. Winckelmann.**

Laboratorium für mikrochemische Arbeitsmethoden, Berlin-Friedenau.

(Eingelangt am 30. Juli 1931.)

Es ist in vielen Fällen sowohl bei wissenschaftlichen Arbeiten wie auch beim Nachweis von Fälschungen und bei manchen anderen Gelegenheiten außerordentlich wichtig, mikrochemische Niederschläge als Dauerpräparate aufzubewahren. Die Photographie kann das Original nicht ersetzen, weil sie stets nur das Abbild einer idealen Ebene gibt, also nicht einen Überblick über das Präparat der Tiefe nach, und auch stets nur einen kleinen Ausschnitt aus dem ganzen Präparat darstellt.

Leider wird durch die nötigen Manipulationen, die Präparierung, das Auswaschen und anderes mehr, die ursprüngliche schöne Form der Kristalle und ihre übersichtliche Verteilung fast in jedem Falle zerstört.

Verfasser hat nun einige Methoden ausgearbeitet, die es gestatten, die Präparate so herzustellen, daß die ursprüngliche Anordnung der Kristalle, so wie sie sich bei der Entstehung der Niederschläge ergibt, vollkommen erhalten bleibt. Die verschiedenen zur Anwendung kommenden Methoden seien hier nur ganz kurz beschrieben. Da sie außerordentlich einfach sind und keiner besonderen Mittel bedürfen, sind sie jederzeit leicht anwendbar, was ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist.

1. Methode.

Die Objektträger werden vor der Reaktion mit einer feinen Gelatineschicht überzogen, die schwach mit Formalin gehärtet

wird. Von diesen Objektträgern hält man eine kleine Anzahl in Vorrat. Bei Vornahme von Reaktionen in der üblichen Form auf solchen Objektträgern hält die Gelatine die entstehenden Kristalle dann so fest, daß sie ohne weiteres ausgewaschen werden können.

2. Methode.

Diese stellt eine Art mikroskopische Tüpfelanalyse dar. Man läßt auf einen Objektträger eine dünne Schicht Gelatine oder Glyzeringelatine erstarren und führt auf dieser die Reaktionen mit ganz winzigen Flüssigkeitsmengen aus wie auf Tüpfelpapier. Sehr oft empfiehlt es sich auch, entweder die zu untersuchende Lösung oder bei Vornahme nur einer Reaktion das Reagens der Glyzeringelatine beizumischen. Im ersteren Falle kann man auf der Gelatineschicht eine ganze Anzahl von Reaktionen für einen bestimmten Körper ausführen. Nach Beendigung der Reaktion, die infolge der langsamen Diffusion durch die Gelatine stundenlang dauert, läßt man auftrocknen oder wäscht das Lösungsmittel fort und stellt durch Einbetten in Kanadabalsam oder Dammarlack nach den üblichen Methoden ein Dauerpräparat her. Die aufgebrachten Tropfen können außerordentlich klein sein. Es genügen winzige, mit spitzen Glasnadeln aufgebrachte Tropfen, um eine deutliche Reaktion hervorzurufen. Besonders am Rande der Tropfen bilden sich durch die langsame Diffusion oft ausgezeichnete Kristalle. Farbenreaktionen können im auffallenden Licht beobachtet werden.

3. Methode.

Kollodiumverfahren. Man nimmt die Reaktion wie üblich auf einem Objektträger vor und läßt, ohne zu berühren, in möglichst waagrechter Lage eintrocknen. Dieses geschieht auf einer nivellierten Platte unter Staubschutz. Nach dem Auftrocknen übergießt man reichlich mit offizineller Kollodiumlösung und läßt diese erstarren. Nach einigen Minuten hat sich eine sogenannte Schwammschicht gebildet. Bringt man auf diese nun die Waschflüssigkeit, so ist es möglich, alle störenden Bestandteile herauszulösen, ohne daß der ursprüngliche Niederschlag in seiner Form geändert wird. Die verbrauchte Waschflüssigkeit wird abgesaugt und eventuell mit Alkohol nachgewaschen. Man läßt dann das

Präparat völlig auftrocknen. Beim Aufbringen und Absaugen der Waschflüssigkeit hat man nur darauf zu achten, daß kein Tropfen über den Rand der Kollodiumschicht hinausläuft. In diesem Falle löst sich die Schicht später vom Glas, was vermieden werden muß.

Nach dem Auftrocknen wird das überflüssige Kollodium abgeschnitten und das Präparat in Kanadabalsam oder Dammaraharz eingeschlossen.

Die zweite Methode geht auf die sogenannten Reaktionen in Gallerten zurück, über die besonders R. E. Liesegang und andere ein großes Material veröffentlicht haben. Reaktionen in Gallerten zum Zwecke des mikrochemischen Nachweises hat A. Martini[1]) beschrieben. Auch er benutzte hauptsächlich Gelatine und Kollodium als Bettsubstanz. Bei seinem Verfahren übergießt er die zu untersuchende Substanz direkt mit einer Kollodiumschicht und läßt dann das Reagens durch diese Schicht hindurch wirken. Dieses Verfahren führt jedoch nach meinen Erfahrungen oft zu Unträglichkeiten, da die Konzentration der Lösungen eine große Rolle spielt und auch kein Konzentrationsgefälle entsteht, wie dieses in größeren Tropfen leicht geschieht. Gerade dieses Konzentrationsgefälle aber, hervorgerufen durch die Diffusion der Reagenzien im Lösungsmittel der zu untersuchenden Substanz, ist oft zur Bildung guter Kristalle sehr wichtig. Es hat sich gezeigt, daß die hier beschriebene Methode am schnellsten und leichtesten zu günstigen Resultaten führt.

Es lassen sich auf diese Weise auch von sehr zarten Kristallen sehr gute Dauerpräparate herstellen. Besonders wertvoll ist die Methode, wenn man mit sehr geringen Mengen zu arbeiten hat, so daß nur einige winzige Kristalle entstanden sind, die bei der Weiterbehandlung nach einer der bisher üblichen Methoden sicher verlorengehen würden.

Auch für Dauerpräparate von Kristallen in Pflanzenschnitten, Aschen usw. ist die Methode sehr brauchbar.

Eine ausführliche Beschreibung der hier angeführten Methoden ist in Vorbereitung.

[1]) Mikrochemie, **VII**, 236 (1929).

Zur maßanalytischen Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure.

Von **Josef Lindner** und **Norbert Figala.**

Aus dem pharm. Chem. Laboratorium der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 1. August 1931.)

Im vorigen Jahre wurde in dieser Zeitschrift von J. Lindner und Fr. Hernler über die Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure durch Auffangen in Barytlauge und Zurücktitrieren mit Salzsäure berichtet[1]). Es konnten 1 bis 0,1 mg Kohlensäure mit einer mittleren Genauigkeit von 0,1 bis 1,0% erfaßt werden, doch war im Vorgang der Umstand nicht voll befriedigend, daß zur Umrechnung der Barytlauge auf die äquivalente Menge von Salzsäure ein durch Kohlensäurebestimmungen selbst errechneter empirischer Faktor verwendet werden mußte. Bei der Bestimmung größerer Kohlensäuremengen nach dem gleichen Verfahren hatten sich die zu erwartenden richtigen Werte ergeben, wenn der Umrechnungsfaktor zwischen Lauge und Säure unter Verwendung von Phenolphthalein durch Titration in der Kälte ermittelt wurde[2]), bei der Mikrobestimmung dagegen führte der so erhaltene Faktor zu Werten, die merklich zu hoch lagen. Spätere Beobachtungen bei der Handhabung dieser Mikro-Kohlensäure-Bestimmungsmethode ließen erkennen, daß der fehlerhafte Einfluß mit der bekannten und mehrfach erörterten Einschließung von Hydroxyd durch den Karbonatniederschlag zusammenhängt. Um diesem Einfluß zu begegnen, wurde bei der Bestimmung größerer Kohlen-

[1]) J. Lindner und Fr. Hernler, Mikrochemie, Emich-Festschrift, 1930, S. 191.

[2]) J. Lindner, Ztschr. analyt. Chem., **66**, 305 (1925), S. 358, J. Lindner und Fr. Hernler, Ztschr. angew. Chem., **40**, 462 (1927).

säuremengen mit Erfolg so vorgegangen, daß nach der Absorption der Kohlensäure die Lauge samt dem Niederschlag aus der Absorptionsröhre in das Titrierkölbchen des Absorptions- und Titriergefäßes[3]) gebracht, nach einer ersten Titration (mit Phenolphthalein) 10 Minuten lang am Wasserbade erwärmt und hierauf nach der erfolgten Abgabe des eingeschlossenen Hydroxyds an die Flüssigkeit endgültig auf schwach rosa titriert wurde. Bei sehr kleinen Kohlensäuremengen erwies sich dieser Vorgang deshalb als nicht ausreichend, weil der in der Absorptionsröhre zurückbleibende Beschlag zu stark ins Gewicht fällt. Die richtigen Werte konnten wieder erreicht werden, wenn das Absorptionsröhrchen nach der ersten Titration zum Zwecke der Erwärmung mit dem Inhalt des Gefäßes ausgefüllt und samt diesem 10 Minuten erhitzt wurde.

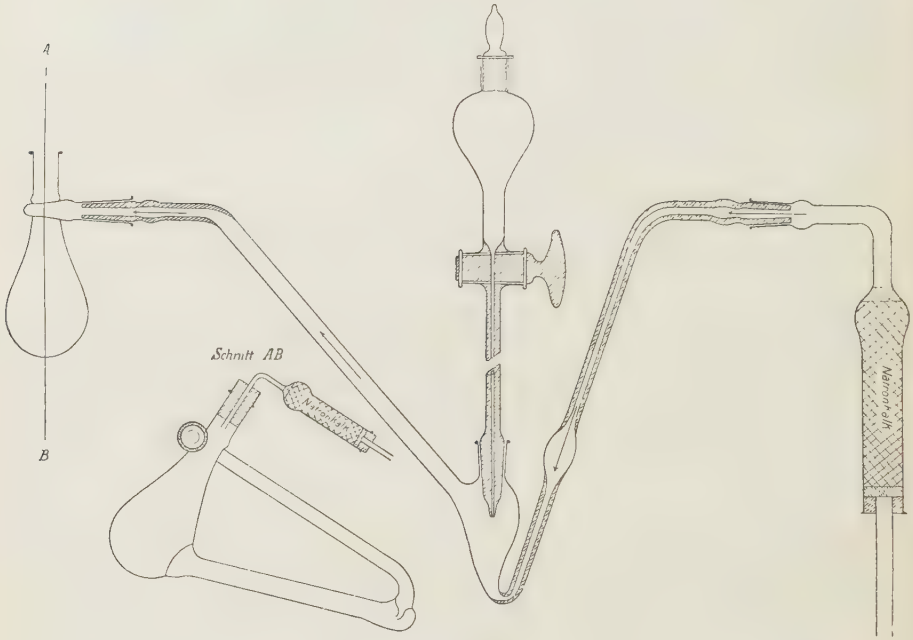
Die Mikro-Kohlensäurebestimmung wurde auf Grund dieser Feststellung neuerlich auf ihre Genauigkeit und Verläßlichkeit geprüft. Die Durchführung der Versuche entsprach im ganzen jener in der vorangegangenen Untersuchung von J. Lindner und Fr. Hernler, doch kam ein geänderter Apparat zur Zersetzung der Karbonatprobe in Verwendung, der eine zuverlässigere Ausschließung kohlensäurehaltiger Luft gewährleistete und für Mikro-Kohlensäurebestimmungen in ähnlichen Fällen empfohlen werden kann.

Zur Titration selbst dienten die von J. Lindner und Fr. Hernler angegebenen Vorrichtungen: $^{n}/_{20}$-Barytlauge und Salzsäure, beide mit einem Gehalt von Bariumchlorid, erstere Lösung in einer auf der Innenseite mit Paraffin überzogenen Flasche, hierzu 2 Büretten zu 2 ccm mit $^{1}/_{100}$-Teilung, beide mit den Vorratsflaschen fix verbunden und gegen Kohlensäurezutritt geschützt. Die Titer wurden im Sinne der früheren Angaben eingestellt, von wasserfreiem Natriumkarbonat ausgehend zuerst jener der Salzsäure (0,04935), darauf jener der Barytlauge (0,054415) mit Hilfe der Salzsäure und mit Methylrot als Indikator, schließlich unter Verwendung der Barytlauge der für die Kohlensäurebestimmung maßgebende Titer der Salzsäure mit Phenolphthalein als Indikator in

[3]) J. Lindner l. c. S. 340 und 350, J. Lindner und Fr. Hernler wie unter [2]).

der Kälte (0,049565). In den Tabellen sind die verwendeten Mengen bereits auf genau $^{n}/_{20}$-Lösungen umgerechnet.

Zur Erzeugung bekannter Kohlensäuremengen wurde wieder reines, wasserfreies Natriumkarbonat, in gleicher Weise wie für die Titerstellung auf Gewichtskonstanz gebracht, verwendet. Um kleine Karbonatproben unter einem Milligramm noch genau abmessen zu können, wurde mit kohlensäurefreiem Wasser eine ungefähr 2%ige Lösung hergestellt, der dann die entsprechende



$^{1}/_{3}$ nat. Größe.

Menge mit einer Wägepipette entnommen wurde. Die Einrichtung des Kohlensäure-Entwicklungsapparats zeigt obige Abbildung.

Kautschukverbindungen wurden daran vermieden. Auf die Zuleitungsröhre rechts war ein Natronkalkrohr, auf das Ableitungsrohr links, das im aufsteigenden, schrägen Teile hinreichend weit zu halten ist, das Absorptionsgefäß zur Aufnahme der Barytlauge aufgeschliffen. Die Natriumkarbonatlösung wurde mit der Wägepipette in den birnenförmigen Teil des Zersetzungsgefäßes gebracht, wobei zur Vermeidung eines Kohlensäurezutrittes kohlen-

säurefreie Luft durchgeleitet wurde. Zweckmäßig gibt man noch etwas Indikator dazu, um den Zusatz der hinreichenden Menge von Salzsäure erkennen zu können.

Nach dem Einsetzen des Tropftrichters mit Salzsäure wurde weitere 20 Minuten kohlensäurefreie Luft durchgeleitet, darauf das Absorptionsgefäß mit Barytlauge (gegen 2 ccm) angebracht und nunmehr eine hinreichende Menge Salzsäure zufließen gelassen. Das Zersetzungsgefäß wurde bei den folgenden Versuchen nach der Entbindung der Kohlensäure in ein kaltes Wasserbad getaucht und durch Anheizen des Bades auf 100° gebracht, wodurch eine plötzliche Temperatursteigerung vermieden wurde. Der Luftstrom wurde anfangs auf 150, nach Erreichen der Siedetemperatur auf 200 ccm in einer Stunde eingestellt und im ganzen $^3/_4$ Stunden in Gang gelassen. Handhabung und Durchführung waren im übrigen gleich wie bei den früheren Bestimmungen von J. Lindner und Fr. Hernler (l. c.).

Tabelle 1 zeigt den Einfluß der neuen Maßnahme. Die Werte a entsprechen der Titration nach dem alten Vorgang, Erwärmen der Titrierflüssigkeit (nach der ersten Einstellung auf schwach rosa) samt dem Niederschlag im kölbchenförmigen Teile des Absorptionsgefäßes bei leerer Absorptionsröhre, b die Werte, wenn beim Erwärmen die Röhre gefüllt ist.

In Tabelle 2 sind 10 Probeanalysen zusammengestellt, die auf Grund der neuen Feststellung hintereinander durchgeführt wurden. Die Abweichungen liegen durchaus im Bereich, der durch die Genauigkeit der Endtitration und Ablesung gegeben ist. Der Grad der Genauigkeit geht über jenen in der vorangegangenen Untersuchung noch merklich hinaus. Der Hauptvorteil ist indes in der Ausschaltung des empirischen Faktors und in der Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussetzung zu suchen. Hervorgehoben sei, daß sich zur Erreichung dieser Exaktheit allerdings die Aneignung einer guten Fertigkeit in der Handhabung der Mikrobüretten, besonders in der Entnahme beliebig kleiner Mengen Flüssigkeit als notwendig erwies (N. Figala), wie auch der Einfluß der Nachrötung nach der ersten Titration und insbesondere der Unterschied zwischen dem alten und neuen Vorgang nach Tabelle 1 erst nach Erlangung der nötigen Fertigkeit eindeutig zur Geltung kam.

Tabelle 1.

Nr.	mg Na_2CO_3	mg CO_2 berechn.	verbr. $^n/_{20}$ $Ba(OH)_2$	verbr. $^n/_{20}$ HCl		auf CO_2 entfällt $^n/_{20}$ $Ba(OH)_2$		mg CO_2 gefunden		Fehler in mg		Fehler in %	
				a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	2,1376	0,8873	1,729	0,919		0,810		$0,891_0$		$+0,003_7$		+0,41	
2	2,2762	0,9448	1,758	0,897		0,861		$0,947_1$		$+0,002_3$		+0,24	
3	2,3922	0,9928	1,752	0,842	0,848	0,910	0,904	$1,001_0$	$0,994_4$	$+0,008_2$	$+0,001_6$	+0,82	+0,16
4	2,2848	0,9484	1,736	0,869	0,874	0,867	0,862	$0,953_7$	$0,948_2$	$+0,005_3$	$-0,000_2$	+0,56	−0,02

Tabelle 2.

Nr.	mg Na_2CO_3	mg CO_2 berechn.	verbr. $^n/_{20}$ $Ba(OH)_2$	verbr. $^n/_{20}$ HCl	auf CO_2 entfällt $^n/_{20}$ $Ba(OH)_2$	mg CO_2 gefunden	Fehler in mg	Fehler in %
1	2,4694	1,0250	$1,760_4$	$0,829_7$	$0,930_7$	$1,023_8$	$-0,001_2$	−0,12
2	2,4506	1,0172	1.782	$0,856_5$	$0,925_5$	$1,018_0$	$+0,000_8$	+0,08
3	2,4149	1,0024	1,984	1,074	$0,910_0$	$1,001_0$	$-0,001_4$	−0,14
4	1,4602	0,6061	1,807	1,255	0,552	$0,607_2$	$+0,001_1$	+0,18
5	1,3650	0,5667	1,756	1,241	0,515	$0,566_5$	$-0,000_2$	−0,03
6	1,2339	0,5122	1,800	1,334	0,466	$0,512_6$	$+0,000_4$	+0,08
7	1,1992	0,4978	1,792	1,339	0,453	$0,498_3$	$+0,000_5$	+0,10
8	0,9039	0,3752	1,748	1,406	0,342	$0,376_2$	$+0,001_0$	+0,26
9	0,5216	0,2165	1,732	1,536	0,196	$0,215_6$	$-0,000_9$	−0,40
10	0,2831	0,1175	1,741	1,635	0,106	$0,116_6$	$-0,000_9$	−0,76

Versuche mit einer $^{n}/_{20}$-Barytlauge, die jahrelang in einer Flasche aus Jenaer Glas (Innenseite ohne Paraffinüberzug) aufbewahrt worden war, ergaben wegen der aufgenommenen Kieselsäure[4]) Fehler bis zu ein paar Prozenten.

[4]) Siehe hierzu J. LINDNER, Ztschr. analyt. Chem., **72**, 135 (1927) und **78**, 188 (1929).

Abänderungen der Destillationsapparatur zur Bestimmung kleiner Ammoniakmengen (Mikrokjeldahl) nach Parnas und Wagner.

Von **F. A. Hoppe-Seyler.**

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Würzburg.

(Eingelangt am 6. August 1931.)

Zur Wasserdampfdestillation kleiner Ammoniakmengen, vor allem bei mikroanalytischen Stickstoffbestimmungen (Mikrokjeldahl), sind verschiedene brauchbare Apparaturen angegeben worden. Als „leistungsfähigste und leichtest zu bedienende" (Pregl[1]), vor allem bei Serienbestimmungen, gilt die Apparatur nach Parnas und Wagner[2]).

Um Kondensation von Wasserdampf im eigentlichen Destillationskölbchen möglichst zu verhindern, mußte dieses bei der ursprünglichen Anordnung durch einen besonderen Brenner erhitzt werden. Pregl (s. o.) empfahl später, einen Glasmantel um das Destillationsgefäß zu legen und den Mantelraum weitgehend zu evakuieren. Der Inhalt des so gegen größeren Wärmeverlust geschützten Kölbchens braucht nicht mehr besonders erhitzt zu werden; die Apparatur ist haltbarer und bequemer zu bedienen.

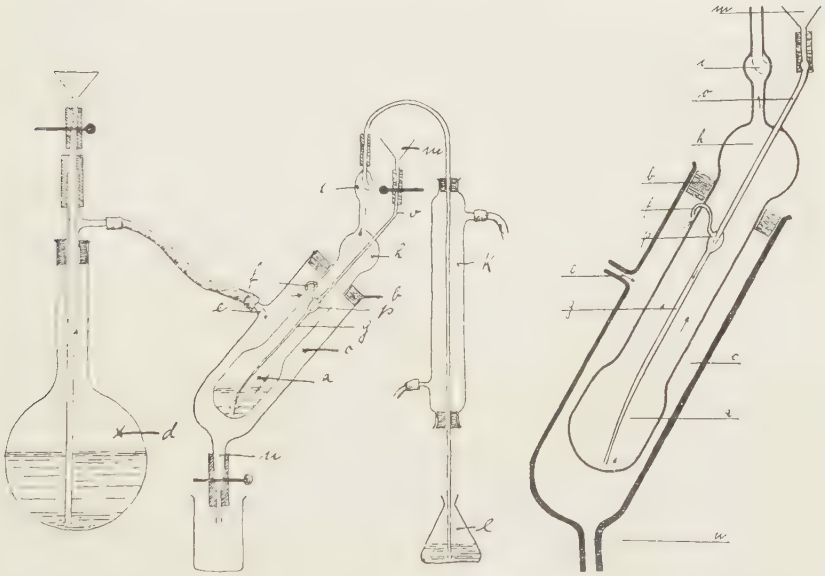
Noch besser ist es meines Erachtens, durch den Mantelraum des Destillationskölbchens Wasserdampf zu leiten. Dies kann durch eine kleine Abänderung an der Apparatur nach Parnas und Wagner bewirkt werden, indem man ein mit zwei seitlichen An-

[1]) F. Pregl, Die quantitative organ. Mikroanalyse, III. Aufl., Berlin 1930, S. 122.

[2]) I. K. Parnas und R. Wagner, Biochem. Ztschr., **125**, 253—56 (1921).

satzrohren und einem weiten Abflußrohr am Boden versehenes Mantelgefäß um das Destillationsgefäß legt. Das eine seitliche Ansatzrohr wird mit dem Dampfentwickler, das andere mit dem entsprechend gebogenen Dampfeinleitungsrohr des Destillationskölbchens durch Gummischlauch verbunden. Der Rezipient der Apparatur in der bisherigen Anordnung wird fortgelassen, seine Aufgabe übernimmt der Mantelraum, in den hinein am Ende der Destillation der Inhalt des Destillationskölbchens gesogen wird. Hier kann die Flüssigkeit durch das Abflußrohr abgelassen werden. Mit einer so abgeänderten Apparatur hatten wir gute Ergebnisse.

Noch leistungsfähiger und handlicher ist die Apparatur in der in den Figuren wiedergegebenen Form.



Der Hals des Destillationskölbchens (a), dessen Größe und Form den genauen Angaben bei PREGL (s. o.) entspricht, wird gehalten von einem geschlitzten Gummistopfen (b), der das Mantelgefäß (c) verschließt. Die Größe des Mantelgefäßes ist so gewählt, daß zwischen seiner Wand und der des Destillationskölbchens ein Abstand von etwa 5 mm bleibt, und daß der Boden des Kölbchens 3 bis 4 cm von dem des Mantelgefäßes entfernt ist. Der Wasserdampf, aus dem Dampfentwickler (d) durch das seitliche

Ansatzrohr (e) in das Mantelgefäß (c) geleitet, gelangt durch das gebogene Verbindungsröhrchen (f) und das Einleitungsrohr (g) ins Destillationskölbchen; der weitere Weg geht, wie bei der alten Anordnung der Apparatur, durch die Schaumkugeln (h, i) zum Silberkühler (k) und zur Vorlage (l).

Vor Beginn der Destillation, während man die zu destillierende Lösung durch den Trichter (m) einfüllt, läßt man den Wasserdampf durch das geöffnete Abflußrohr (n) entweichen. (Dieses muß ziemlich weit sein, damit die zunächst aus dem Mantelraum abfließende geringe Menge Kondenswasser das Abströmen des Dampfes nicht stört.)

Der Trichter (m) ist durch Schlauchstück mit Quetschhahnverschluß auf das Glasrohr (o) gesetzt, das sich in einer kleinen, kugelförmigen Erweiterung (p) mit dem Dampfeinleitungsrohr (f) vereinigt, und zwar in der Art, daß das Rohr (o) mit seinem etwas ausgezogenen Ende gut zentriert in Richtung auf das Einleitungsrohr (g) in die Kugel hineinragt. Auf diese Weise wird verhindert, daß die vom hochliegenden Trichter (m) aus eingefüllten Lösungen im gebogenen Röhrchen (f) aufsteigen oder bei unvorsichtigem Einfüllen in den Mantelraum (c) überfließen (vgl. Prinzip der Wasserstrahlpumpe).

Nach Auswaschen des Trichters (m) mit den üblichen etwa 10 ccm Wasser und Zusatz der starken Lauge von (m) aus werden die Quetschhähne bei (o) und (n) geschlossen und wird die Destillation in der üblichen Weise zwei bis drei Minuten bei eingetauchtem Kühlerrohr und eine Minute bei gesenkter Vorlage ausgeführt. (Bei kräftigem Dampfstrom geht alles Ammoniak über, wenn man eine Minute bei eingetauchtem Kühlerrohr und eine weitere Minute nach Senken der Vorlage destilliert.)

Nach Abstellen der Flamme unter dem Dampfentwickler (d) wird der Inhalt des Destillationskölbchens (a) durch (g) und (f) in den Mantelraum (c), der zugleich als Rezipient dient, zurückgezogen und kann durch (n) abgelassen werden.

Einen Nachteil bei dieser Anordnung der Apparatur könnte die Länge des Rohres (o) zwischen Trichter (m) und der Vereinigung mit dem Dampfeinleitungsrohr bei (p) darstellen: man kann befürchten, daß geringe Mengen der eingefüllten Lösungen hier haften bleiben, die bei der bisherigen Form der Apparatur, bei der

sich Trichterrohr und Dampfeinleitungsrohr viel früher vereinigen, durch den Dampfstrom mitgenommen werden. Die 10 ccm Waschwasser jedoch, die ausreichen, um den verhältnismäßig großen Trichter (m) vollkommen zu spülen, genügen natürlich bei weitem für das enge Rohr (o). Tatsächlich arbeitete die Apparatur in der beschriebenen Form bis jetzt vollkommen zuverlässig und gab bei über 40 Mikrokjeldahlbestimmungen in zum großen Teil bekannten Substanzen richtige Werte.

Die Vorteile der Apparatur in der hier beschriebenen abgeänderten Form sind meines Erachtens:

Fortfall des evakuierten Mantels,

besserer Schutz des Destillationskölbchens gegen Abkühlung (und infolgedessen Beschränkung der Wasserdampfkondensation in diesem auf ein Minimum),

Verkürzung der Destillationszeit, die allerdings praktisch nicht sehr ins Gewicht fällt.

Vereinfacht ist schließlich der Aufbau der Apparatur, bei der nur noch drei Teile (Dampfentwickler, Destillationskölbchen im Mantelgefäß, Kühler) am Stativ untergebracht werden müssen.

(Die Apparatur wurde hergestellt von der Firma E. Heinse, Würzburg, Köllikerstraße 3.)

Fluoreszenz-Intravitalmikroskopie und Photochemotherapie.

Von **G. Kögel**, Karlsruhe.

(Eingelangt am 5. September 1931.)

Die verdienstvolle Veröffentlichung von MAX HAITINGER in Mikrochemie 1931, Seite 430, gibt mir Veranlassung zum Hinweis, daß die Verwendung des Fluoreszeins und des Trypaflavins nach F. HAUSER[1]) es ermöglicht, fast alle in Frage kommenden Zellelemente des Tierkörpers anzufärben und so die Organe in ihrer Funktion zu beobachten, und zwar unter Benützung der Fluoreszenzerscheinungen, worüber zusammenfassend PH. ELLINGER und A. HIRT[2]) berichtet haben.

Die Wirkung des Lichtes auf einen dieser Farbstoffe, des Trypaflavins, läßt sich auch durch Silbernachbehandlung festlegen. Das Trypaflavin ist ein typischer, photochemotherapeutischer Farbstoff, dessen einfachste Wirkung (ohne Zugabe wirksamer Mittel) sich dadurch kennzeichnet, daß die Patienten am Licht sehr schnell dunkelbraun werden. Über die Erkennung der hohen Lichtempfindlichkeit des Trypaflavins wurde das einzelne berichtet in der Ztschr. Strahlentherapie 1931, Bd. 41, S. 155. Die Versilberungsmethode nach G. KÖGEL ist zugleich eine mikrochemische Methode, da sie geringste Mengen des Farbstoffumsatzes erkennen läßt.

Bei dieser Gelegenheit darf wohl bemerkt werden, daß ich bereits im Jahre 1920 in der Schrift „Die Palimpsestphotographie“,

[1]) Blätter für Untersuchungs- und Forschungsinstrumente, Verlag E. Busch-Rathenow, 1931, Seite 48.

[2]) Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie, **159**, Heft 1/2 (1931), Mikroskopische Untersuchungen an lebenden Organen über die Funktion der Froschniere.

Seite 60, Verlag W. Halle, vorhergesagt hatte: „Die Fluoreszenzphotographie im Verein mit der unsichtbaren Anfärbung wird sowohl in der Technik als in den Naturwissenschaften, besonders in der M e d i z i n, der Forschung neue Bahnen eröffnen."

Über den Nachweis geringster metallischer Spuren durch physikalische Entwicklung.

Von **G. Kögel**, Karlsruhe.

(Eingelangt am 5. September 1931.)

In einem Berichte von W. Schröter[1]) über die „Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Mikroanalyse" wurde darauf hingewiesen, daß in der Metallographie oft das Problem des Nachweises kleinster Metallmengen zu lösen ist, da die Güte eines Stoffes gerade von kleinen Beimischungen abhängt. Insbesondere wurde erwähnt, daß nach M. Niessner[1]) kleine metallische Mengen dadurch nachgewiesen werden können, daß man einen Metallschliff auf mit Ammoniak befeuchtetes Gelatinepapier andruckt und diesen Abdruck mit einem Reagens sichtbar macht. So wurden Kupfer, Nickel, Kobalt mit Rubeanwasserstoff nachgewiesen, Kupfer auch mit Benzoinoxim. Wenn man bei dieser Sichtbarmachung den Ausdruck „Entwicklung" wählte, so ist er physikalisch-chemisch nicht ganz zutreffend, denn zu einer Entwicklung gehört nicht nur das Sichtbarmachen unsichtbarer Eindrücke, sondern daß der Eindruck durch einen Niederschlag, der sich an die geringen Spuren des Eindruckes anlagert, um ein Vielfaches über das stöchiometrische Maß hinausgeht. Damit gelangt man auch zu analytischen Methoden, die mit weit geringeren Mengen noch sichtbare Ergebnisse zeigten. Dabei verfahre ich folgendermaßen: Ich imprägniere das Gelatineblatt mit Ammoniak, wobei für andere Fälle eine verdünnte Salzsäurelösung usw. auch angewandt werden könnte.

[1]) Ztschr. f. angew. Chem., **36**, 737 (1931). Über die zahlreichen organischen Substanzen, deren geringste Spuren, insbesondere nach Belichtung, sichtbar gemacht werden können, siehe Näheres in „Die Methodik zur Prüfung der Lichtempfindlichkeit der Naturfarbstoffe", von G. Kögel, im Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Abderhalden, Abt. II, Teil 2.

Nachdem ich das Papier mit dem Metall in Berührung gebracht habe, bringe ich es in eine 1proz. Silbernitratlösung auf einige Sekunden, je nach dem Metall auch bis zu einer Minute, um dann das latente Bild mittels eines physikalischen Entwicklers hervorzurufen. Von der Bemessung der Zeit hängt der Kontrast und die Reinheit der Bilder ab. Die Wirkung des Silberbades beruht darauf, daß das in das Gelatinepapier übergegangene Metall wenig Silber reduziert, das wiederum der Keim ist für die Reduktion weiteren Silbers, ein Vorgang, der durch den physikalischen Entwickler noch in ausgiebigstem Maße befördert wird. Ich gebe unten das Rezept des Entwicklers an.

Diese Entwicklung kann man aber je nach Art des Bestandteiles, der in das Gelatinepapier übertragen wurde, durch den Abdruck auch mit ganz anderen Substanzen im eigentlichen Sinne des Wortes herausentwickeln, mit Eisen-, Kupfer-, Blei-, Uranverbindungen u. a. in Verbindung mit Ferrizyankalium. Auch in diesem Falle, in dem jedes Silber vermieden wird, reduzieren die geringen latenten Spuren der Metalle die entsprechende Komponente aus den genannten Entwicklerlösungen, die wiederum weitere Mengen reduzieren. Die latenten Spuren in der Gelatine brauchen gar nicht metallischer Natur sein. Eine große Anzahl von organischen Substanzen, die, unbelichtet oder belichtet, ein Reduktionsvermögen besitzen oder erhalten, wirken mit dieser Lösung, so z. B. die geringsten Mengen von 2-anthrachinonsulfosaurem Natrium, wenn man damit Gelatinepapier imprägniert hat und dann nur wenige Sekunden belichtet hat. Man tut also gut, wenn man mit irgendeinem Stoff sonst keine Bilder erhalten hat, den Abdruck zuerst zu belichten. Dabei wird man auch anstatt von Positiven auch gelegentlich negative Bilder erhalten, indem die Gelatine selbst die Entwicklung hervorruft.

Es ist zum voraus auch zu erwarten, daß gewisse Metallabdrücke auch durch Wismut-, Selen- und Tellurverbindungen herausentwickelt werden können.

An Metallen habe ich folgende Versuche gemacht: eine 2-Pfennig-Kupfermünze des Jahres 1876, eine 10-Pfennig-Münze der Inflationszeit aus Eisen des Jahres 1922, eine Messingmünze von 10 Pfennig aus dem Jahre 1929 und eine Aluminiummünze von 200 Mark aus dem Jahre 1923. Die Münzen wurden, wie

gesagt, mit dem ammoniakalischen Gelatinepapier zuerst zusammengepreßt und dann der latente Eindruck entwickelt.

Wenn man bedenkt, welche geringe Spuren an Silber bei der photographischen Platte zur kräftigen Entwicklung kommen können, so wird man erkennen, welche geringsten Metallspuren, die sonst weit unter der üblichen analytischen Methode liegen, allgemein noch sichtbar gemacht werden. Die Grenze der mikroanalytischen Methode ist dadurch weit in den Bereich der kleinsten Mengen vorgeschoben worden. Das Verfahren ist dazu höchst einfach.

Physikalischer Entwickler für Silberverstärkung: 4 g Metol werden in 50 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig gelöst und davon 10 ccm mit 150 ccm Wasser oder mehr verdünnt. Das entwickelte Bild wird kurz in 1% Fixiersalzlösung lichtecht gemacht und dann in Wasser wie bei photographischen Bildern etwas gewässert. Entwickler mit anderen Metallen:

0,8 ccm $CuSO_4$
0,1 ccm Ammoniumalaun (gesättigt)
2,5 ccm Ammoniumoxalat (gesättigt)
0,3 ccm Ferrizyankalium 10%
0,1 ccm Ammoniumkarbonat 10%
10 ccm Wasser.

Die Bilder werden rotbraun.

0,1 ccm Eisenammonalaun
0,2 ccm Aluminiumalaun
0,5 ccm H_2SO_4
0,2 ccm Ferrizyankalium 10%
1,5 ccm Ammoniumoxalat 10%
10 ccm Wasser.

Die Bilder werden blau.

2 ccm Bleinitrat 10%
1 ccm Ferrizyankalium 10%
2 ccm Seignette-Salz 10%
10 ccm H_2O + 2 bis 3 ccm 10% HNO_3

Es entsteht zunächst ein kaum sichtbares Bild aus Bleiferrozyanid, das mit Schwefelammonium geschwärzt wird.

0,1 ccm Aluminiumalaun (gesättigt)
0,2 ccm Ferrizyankalium 10%
1,0 ccm Amonoxalat 10%
1,5 ccm Uranylnitrat 10%
0,5 ccm n 10 H_2SO_4
10 ccm H_2O.
Die belichteten Stellen tonen rotbraun.

Bemerkungen über die Verwendbarkeit von mikrochemischen Waagen neuerer Konstruktion.

Von **Leopold Fuchs.**

Pharmakognostisches Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 21. September 1931.)

Das zu Beginn dieses Jahres erschienene Buch von M. BOËTIUS[1]), das sonst unter anderem sehr wertvolle zahlenmäßige Angaben über die durch nicht einwandfreies Material bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach PREGL entstehenden Fehler enthält, veranlaßt mich, meine langjährigen Erfahrungen mit der KUHLMANN-Waage und einer anderen mikrochemischen Waage mitzuteilen. BOËTIUS erwähnt nämlich in dem Kapitel „Zur Mikrowaage und Wägetechnik" neben der mikrochemischen Waage von WILH. KUHLMANN - Hamburg noch einige andere Firmen, die Mikrowaagen erzeugen; dabei läßt der Autor des genannten Buches nur die KUHLMANN-Waage gelten, während er alle anderen in Bausch und Bogen als — seines Wissens — nicht an das von KUHLMANN gebaute Instrument bezüglich Güte und unbedingte Zuverlässigkeit heranreichend abfertigt. Unter den Firmen, die solche mikrochemische Waagen erzeugen, nennt BOËTIUS auch die Wiener Firma Welharticky & Pachner (Starke & Kammerer). Ich kann nur annehmen, daß BOËTIUS die von dieser Firma erzeugte Waage nicht näher kennt, bezw. mit diesem Instrument noch nicht gearbeitet hat, da sonst sein Urteil unverständlich wäre. Führt doch selbst PREGL, dessen unbedingtes Eintreten für die KUHLMANN-Waage ja bekannt und — als mit

[1]) Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von PREGL. Verlag Chemie, Berlin 1931.

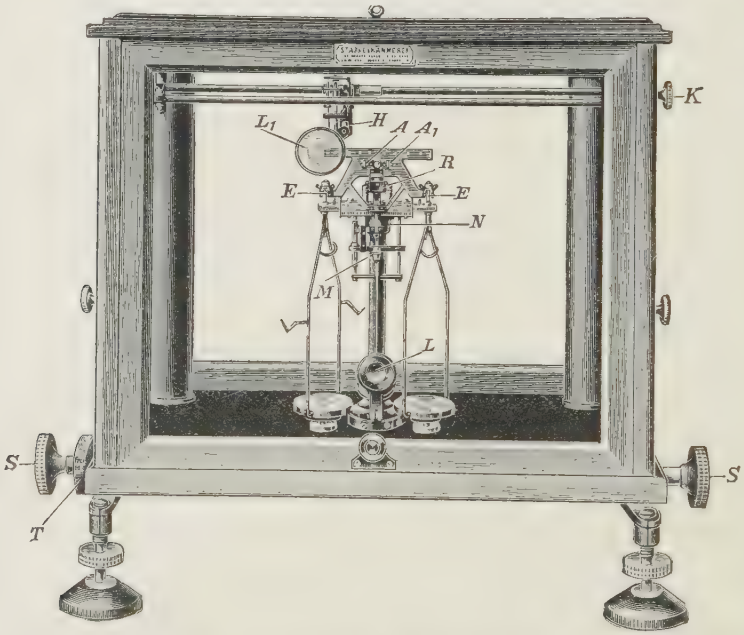
seinem Lebenswerk eng verbunden — begreiflich ist, in der dritten Auflage seiner Monographie die Mikrowaage der Firma Starke & Kammerer (Welhartický & Pachner) als einzige neben der von KUHLMANN an und sagt, sie verdiene unter allen anderen Mikrowaagen an erster Stelle genannt zu werden.

Die Zuverlässigkeit und genaue Justierung der KUHLMANN-Waage wird niemand bezweifeln, doch hat sie leider die unangenehme Eigenschaft, oft schon nach verhältnismäßig kurzem Gebrauche zu „kleben" und muß daher häufig gereinigt werden. Auch BOËTIUS macht diese Feststellung und hält es für notwendig, die KUHLMANN-Waage regelmäßig etwa alle 4 bis 5 Wochen zu reinigen, vor allem dann, wenn die Arretierungskontakte kleben und der Waagebalken bei der Lösung der Arretierungskontakte dadurch nach einer Seite mitgerissen wird. Diese oftmaligen Reinigungsarbeiten sind für den Geübten sicherlich nicht sehr schwierig, doch stellen sie immerhin eine unliebsame Unterbrechung der analytischen Arbeiten dar. Wer sich aber beim Zerlegen, Reinigen und Zusammensetzen von Waagen mit geringerer Empfindlichkeit, z. B. einer normalen analytischen Waage, noch nicht die nötige Übung erworben hat, versuche dies besser nicht an einer Mikrowaage; es könnte sonst leicht der Fall eintreten, daß durch eine ungeschickte Bewegung beim Herausnehmen oder Einsetzen des Waagebalkens die Schneiden beschädigt werden, was unbedingt eine Verminderung der Empfindlichkeit der Waage zur Folge hätte.

Ich selbst arbeitete zuerst drei Jahre mit einer KUHLMANN-Waage und nun seit fünf Jahren dauernd mit der Mikrowaage von Welhartický & Pachner, an der ich während dieser ganzen Zeit niemals ein derartiges „Kleben" beobachtet habe. Der Grund hierfür liegt in der bei dieser Waage sehr zweckmäßig konstruierten Arretierungsvorrichtung, bei der an den Auflagestellen unter normalen Umständen kaum Fremdkörper haften bleiben können. Es war daher auch nicht ein einziges Mal notwendig, die genannte Waage während ihres nun fünfjährigen Gebrauches wegen „Klebens" zu reinigen. Eine weitere Einrichtung, die hervorgehoben zu werden verdient, ist der Zehntelmilligrammanzeiger[2]). Durch

[2]) Die Firma Starke & Kammerer erzeugt auch mikrochemische Waagen ohne Zehntelmilligrammanzeiger.

entsprechende Drehung des Arretierungsschlüssels wird an der Zunge der Waage ein Gewicht aufgelegt, das die Empfindlichkeit der Waage auf 0,1 mg herabsetzt. Das Suchen der Zehntelmilligramme durch mehrmaliges Versetzen des Reiters auf dem Reiterlineal entfällt hier vollständig. Man braucht nur das Gewicht des zu wägenden Körpers auf ganze Milligramme festzustellen, um nun durch den Zeigerausschlag an der Skala (ein Teilstrich entspricht jetzt 0,1 mg) sofort die notwendige endgültige Stellung des Reiters bestimmen zu können. Wird jetzt das Gewicht durch entgegengesetzte Drehung des Arretierungsschlüssels wieder abgehoben, so erhält die Waage ihre volle Empfindlichkeit und der Zeigerausschlag gibt die Hundertstel- und Tausendstelmilligramme an. Es ist klar, daß durch diese Einrichtung nicht nur die Wägezeit wesentlich abgekürzt, sondern auch die Waage selbst geschont wird. Die Waage behält selbstverständlich auch bei der



A, A_1 Laufgewichte zum Einstellen des Gleichgewichtes, E Gehängearretierungsschrauben, H Lupenträger an der Reiterverschiebung, K Griffknopf an der Reiterverschiebung, L Lupe für die Skalenablesung, L_1 Lupe an der Reiterverschiebung, M Laufgewicht am Zeiger, N Kugeltrichter, R Balkenarretierung, S Arretierungsschlüssel, T Einstelltrommel für zwei Empfindlichkeiten.

Maximalbelastung von 20 g — wie die KUHLMANN-Waage — ihre volle Empfindlichkeit und steht dieser an Zuverlässigkeit der Justierung nicht nach. Die Ablesung des Zeigerausschlages erfolgt mittels einer Rohrlupe, die Zeigerspitze selbst schwingt genau in einer Ebene mit der Skala, so daß Ablesefehler durch Parallaxe nicht entstehen können. Die Reiterverschiebung besitzt eine Einrichtung, welche das Herabfallen des Reiters verhindert, und trägt außerdem eine mitfahrende Lupe zur Erleichterung der Ablesung auf dem gezähnten Reiterlineal.

Weitere Einzelheiten der Konstruktion dieser Waage zu beschreiben, würde zu weit führen, und über Aussehen und Bauart gibt die Abbildung genügend Aufschluß. Es erübrigt sich nur noch zu sagen, daß die Waage trotz zeitweise starker Inanspruchnahme auch durch weniger geübte Mikroanalytiker nichts an Genauigkeit und Zuverlässigkeit eingebüßt hat.

Über verschiedene Kristallisationsformen des Orthoforms.

Von **A. Kofler** und **A. Mayrhofer.**

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck und dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 7. November 1931.)

Bei der Bestimmung der Brechungsindizes des Orthoform (m-Amido-p-oxybenzoesäuremethylester) kamen der eine von uns (MAYRHOFER[1]) und HAAS[2]) zu abweichenden Ergebnissen. HAAS hebt außerdem hervor, daß sich auch in der Beschreibung der Kristalle deutliche Unterschiede zeigen. Bei einer nochmaligen Untersuchung (MAYRHOFER[3]) konnten in den aus Alkohol-Wasser gewonnenen Kristallen die früher festgestellten Brechungsindizes bei den meisten Kristallen wiedergefunden werden, während damals in den Mikrosublimaten die von HAAS angegebenen Brechungsindizes erhalten wurden. Zur Aufklärung dieser Unstimmigkeiten führten wir die folgenden Untersuchungen durch.

Die Mikrosublimate stellten wir zum Teil nach der Methode von MAYRHOFER, zum Teil auf dem Mikroschmelzpunktapparat (KOFLER und HILBCK[4]) bei einer Temperatur zwischen 100° und 130° her. Die so gewonnenen Kristalle sind kurzsäulig, prismatisch mit bipyramidalen Enden. Die Auslöschung ist gerade oder symmetrisch. Im Konoskop erweisen sie sich als einachsig und negativ. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Angaben von HAAS überein, nach dem die Kristalle dem tetragonalen Kristallsystem angehören.

[1]) A. MAYRHOFER, Pharmazeutische Monatshefte, **1926**, Nr. 4—7.
[2]) W. HAAS, Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 105 (1930).
[3]) A. MAYRHOFER, Pharmazeutische Monatshefte, **1931**, Nr. 6 und 7.
[4]) L. KOFLER und H. HILBCK, Mikrochemie, **IX**, 38 (1931).

Anders verhalten sich die aus Lösungen hergestellten Kristalle. Das Umkristallisieren wurde zunächst in der schon früher (MAYRHOFER[5]) angegebenen Weise durchgeführt. Das Handelspräparat Orthoform der I. G. Farbenindustrie wurde in kochendem Alkohol gelöst. Hierauf wurde Wasser bis zur starken Trübung hinzugefügt, dann abermals bis zum Eintritt der Lösung erhitzt und heiß filtriert. Von der noch warmen Lösung wurde ein Tropfen auf den Objektträger gebracht und mit dem Deckglas bedeckt.

Fig. 1.
Monokline plattenförmige (scheinbar quadratische) Kristalle und tetragonale Nadeln aus Alkohol-Wasser. Vergr. 1:25.

Beim Erkalten und Verdunsten der Flüssigkeit bildeten sich im allgemeinen zwei Typen von Kristallen, einerseits plattenförmige und kurzsäulige Kriställchen, anderseits Nadeln bis lange Prismen.

Die plattenförmigen Kristalle zeigen scheinbar einen quadratischen Umriß; sie sind entweder vollständig ebenmäßig ausgebildet und zeigen dann glatte glänzende Begrenzungsflächen oder sie sind nicht an allen Stellen gleich dick und bilden mehr oder weniger Kristallskelette mit poröser Oberfläche (Fig. 1). Wiederholte Messungen ergaben, daß die Kantenwinkel nicht genau 90° betragen, sondern um $^1/_2{}^0$ vom rechten Winkel abweichen. Häufig sind die beiden Ecken mit dem kleineren Winkel durch parallele

[5]) A. MAYRHOFER, Pharmazeutische Monatshefte, **1931**, Nr. 6 und 7.

Kanten abgestumpft. Die Auslöschung ist symmetrisch, resp. gerade in bezug auf die abstumpfende Kante. Die Lage der Schwingungsrichtung ist in Fig. 2 zu sehen. Im Konoskop erweisen sich die Kristalle als zweiachsig. Die Achsenebene ist konstant nach einer Seite geneigt, das Achsenbild symmetrisch senkrecht zur Achsenebene, spitze Bisektrix, beide Achsen am Rand des Gesichtsfeldes eben noch erkennbar, optischer Charakter positiv. Die Brechungsindizes betragen 1,515 und 1,523. Die kurzsäuligen Kri-

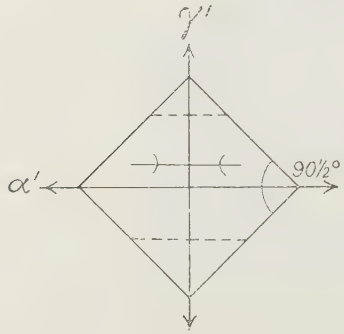


Fig. 2.

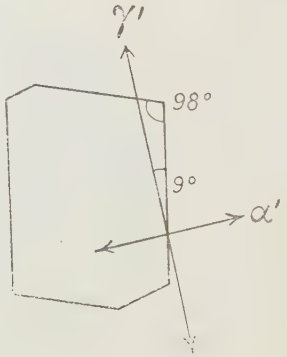


Fig. 3.

stalle zeigen die Form eines Rhomboids, die spitzen Ecken sind meist abgestumpft: die kürzere Kante ist die Projektion jener Kristallfläche, auf der die obenbeschriebenen plattenförmigen Kristalle aufliegen. Die Werte für den Kantenwinkel sowie für die Auslöschung zeigen Schwankungen, es dürfte 98° für die Kantenwinkel und 9° für die Auslöschungsschiefe der Wirklichkeit nahekommen (Fig. 3).

Diese Kristalle sind den von Haas in den Sublimaten beschriebenen, sowohl was den quadratischen Umriß anbelangt als auch im Habitusbild der kurzen Säulen mit bipyramidalen Enden, sehr ähnlich, so daß man sie im gewöhnlichen Licht für tetragonal und mit den Sublimationskristallen für identisch halten könnte (Fig. 4 und 5). Im polarisierten Licht ist aber bald zu erkennen, daß es sich offenbar um monokline Kristalle handelt, die nur in einzelnen Konstanten dem tetragonalen System nahekommen.

Die aus Alkohol-Wasser erhaltenen Nadeln erreichen sehr ver-

schiedene Länge und Dicke. Sie liegen einzeln oder zu Büscheln vereinigt, die Enden sind pyramidal abgeschrägt. Die Auslöschung ist gerade, die Längsrichtung entspricht der Schwingungsrichtung α, die Querrichtung γ. Das konoskopische Bild entspricht entweder einem Schnitte parallel zur optischen Achse eines einachsigen Kristalls oder dem Austritt der optischen Normale eines zweiachsigen Kristalls. Die Richtung gegen die optische Achse, resp. spitze Bisektrix liegt in der Längsrichtung.

Fig. 4.
Wasserhaltige monokline Kristalle aus Alkohol-Wasser, im Habitus dem Sublimat ähnlich. Vergrößerung 1 : 55.

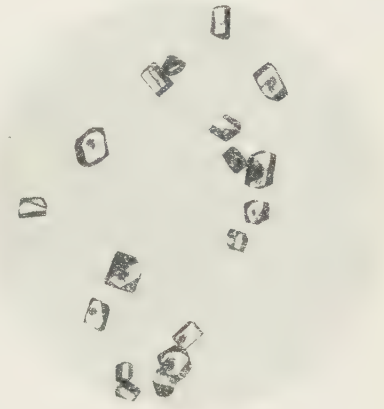


Fig. 5.
Wasserfreie tetragonale Kristalle aus dem Sublimat. Vergrößerung 1 : 55.

Um diese Nadeln mit den monoklinen Kristallen in Einklang zu bringen, müßte man annehmen, daß die Längsrichtung der Nadeln parallel der II. Mittellinie verläuft. Nur in diesem Falle (oder parallel der optischen Normale) kann dem positiven Charakter entsprechend die Schwingungsrichtung α in der Längsrichtung und γ in der Querrichtung verlaufen. Bei dieser Orientierung liegt aber die Richtung gegen die spitze Bisektrix in der Querrichtung. Dieses Ergebnis sowie die Werte für die Brechungsexponenten sprechen gegen die Identität dieser Kristalle mit den monoklinen, ebenso das Verhalten der Nadeln beim Schmelzen, siehe unten.

Bei der jetzigen neuerlichen Nachprüfung an zahlreichen Sublimaten wurde das Brechungsvermögen derselben, entgegen den An-

gaben von Haas[6]) und den letzten Angaben von Mayrhofer[7]) ebenso wie bei den aus Alkohol erhaltenen Nadeln, bei 1,622 und übereinstimmend mit den früheren Beobachtungen bei 1,657 bis 1,658 gefunden. Ein Brechungsindex von 1,598 schien nur hin und wieder, jedoch nur an ganz feinen, zarten und flachen Kriställchen der Sublimate aufzutreten. Durch die zarte Ausbildung dieser Kristalle kann auch die Beobachtung nur ungenau und ein Verschwinden in der Einbettungsflüssigkeit vorgetäuscht worden sein. Jedenfalls wurde bei den gut ausgebildeten Kristallen neben dem höheren Index immer auch der Wert von 1,622 gefunden und dürften diese Werte größeren Anspruch auf Genauigkeit haben. Eine Orientierung dieser Nadeln, die den Wert 1,622 als Mittelwert erscheinen lassen, ist wohl nicht direkt abzulehnen, jedoch unwahrscheinlich.

Vergleicht man nun die bei den Nadeln gewonnenen Werte mit denen der Sublimate, so zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung. Die Kristallnadeln stellen in diesem Falle aufrechte, tetragonale Prismen dar, die Schwingungsrichtung α in der Längsrichtung entspricht dem negativen optischen Charakter; auch das konoskopische Bild läßt sich damit vereinbaren.

Es war nun naheliegend, die verschiedenen Kristallformen als Modifikationen zu betrachten, zumal in der Literatur zwei Modifikationen des Orthoforms erwähnt werden. Nach Auwers und Röhrig[8]) kristallisiert das Orthoform aus Chloroform in glänzenden derben Prismen, die bei 110 bis 111° schmelzen. Nach Einhorn[9]) und Einhorn und Ruppert[10]) ist die Entstehung dieser niedrig schmelzenden Modifikation aus Chloroform dem Zufall anheimgegeben. Dagegen erhielten sie aus wässerigen, mit einigen Tropfen Äthylendiamin versetzten Lösungen glänzende quadratische Plättchen vom Schmelzpunkt 110 bis 111°. Aus Chloroform gelang uns die Herstellung dieser Kristalle niemals. Dagegen erhielten wir aus wässerigen, mit einigen Tropfen Äthylendiamin versetzten Lösungen neben Nadeln und Prismen

[6]) W. Haas, Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 105 (1930).
[7]) A. Mayrhofer, Pharmazeutische Monatshefte, **1931**, Nr. 6 und 7.
[8]) K. Auwers und H. Röhrig, B., **33**, 992 (1897).
[9]) A. Einhorn, A., **311**, 46 (1900).
[10]) A. Einhorn und E. Ruppert, A., **325**, 305 (1902).

die von EINHORN angegebenen quadratischen Plättchen. In ihrem Aussehen und in ihrem kristalloptischen Charakter stimmen diese Kristalle genau mit unseren aus Alkohol und Wasser erhaltenen monoklinen Kristallen überein. Wir glauben aber trotzdem nicht, daß es sich um eine zweite Modifikation handelt, sondern halten diese Kristalle für kristallwasserhaltiges Orthoform. Bei der Mikroschmelzpunktbestimmung auf dem Apparat von KOFLER und HILBCK[11]) erleiden die monoklinen Kristalle bald nach 50° verschiedene Veränderungen. Ein Teil der Kristalle, und zwar die gut ausgebildeten mit glatter glänzender Oberfläche scheinen zwischen 52° bis 60° zu schmelzen. Die entstandenen Tropfen bleiben entweder bis 142° und darüber unverändert oder sie erstarren wieder zu mikrokristallinen Aggregaten, die bei 142° schmelzen. Die dünneren Kristalle, namentlich diejenigen, die nicht überall gleich dick sind und eine poröse Oberfläche aufweisen, werden zwischen 50° bis 60° immer trüber, der Rand wird angefressen, die Oberfläche der Kristalle erscheint wie kochend. Schließlich werden die Kristalle im gewöhnlichen Licht undurchsichtig und schmelzen bei 142°. Im polarisierten Licht erkennt man besonders an den dünneren Kristallen, daß nunmehr ein mikrokristallines Aggregat die ursprüngliche Form der Kristalle ausfüllt. Läßt man die monoklinen Kristalle mehrere Tage bei Zimmertemperatur oder wenige Stunden im Vakuumexsikkator liegen, so erleiden sie allmählich dieselbe Veränderung, sie werden trüb und undurchsichtig, bezw. mikrokristallin, wie dies auf dem Mikroschmelzpunktapparat zwischen 50° und 60° zu beobachten ist. Auch das Handelspräparat besteht aus undurchsichtigen, oft deutlich erkennbar viereckigen Kristallen, die vermutlich ursprünglich unseren monoklinen Kristallen entsprachen und dann beim Trocknen und Lagern die besprochene Umwandlung erfuhren. Das Handelspräparat schmilzt in diesem Zustand bei 142°.

Die Nadeln und Prismen zeigen beim Erhitzen keinerlei Veränderungen, sie bleiben durchsichtig, ihre Oberfläche glatt und glänzend, bis sie bei 142° schmelzen. Auch im Exsikkator bleiben sie unverändert.

Die Kristalle der Sublimate schmelzen ebenfalls ohne vorhergehende Veränderung bei 142°. Diese Übereinstimmung spricht

[11]) L. KOFLER und H. HILBCK, Mikrochemie, **IX**, 38 (1931).

neben anderem auch für die Identität der Nadeln und Prismen mit den Sublimationskristallen.

Alle diese Erscheinungen lassen sich wohl am einfachsten durch die Annahme erklären, daß die monoklinen Kristalle Kristallwasser enthalten, das beim längeren Liegen, rascher im Exsikkator und noch rascher beim Erhitzen entweicht. Die Kristalle, bei denen das Kristallwasser bei 52° noch nicht entwichen ist, zerfließen zwischen 52° und 60°, wobei sich nicht sicher entscheiden läßt, ob es sich um das Schmelzen der kristallwasserhaltigen Substanz oder um ein Auflösen der Substanz in dem frei gewordenen Wasser handelt. Die Nadeln und Prismen und Sublimationskristalle sind frei von Kristallwasser.

Zusammenfassung.

Das Orthoform vermag in zwei verschiedenen Kristallsystemen, im tetragonalen und monoklinen zu kristallisieren. Es handelt sich dabei nicht um Dimorphismus, da die tetragonalen Kristalle der kristallwasserfreien, die monoklinen der kristallwasserhaltigen Substanz entsprechen. Im Mikroschmelzpunktapparat schmelzen die wasserfreien tetragonalen Kristalle ohne vorhergehende Veränderung bei 142°. Bei den wasserhaltigen monoklinen Kristallen tritt entweder zwischen 52° bis 60° eine Verflüssigung ein oder vollständige Trübung unter gleichzeitigem Entweichen des Kristallwassers. Das Trübwerden entspricht der Umwandlung der wasserhaltigen in die wasserfreie Substanz, die dann bei 142° schmilzt.

Mikrophosphorsäurebestimmung mit Strychninmolybdat.

Von **Eduard Rauterberg.**

Aus dem Institut für Pflanzenbau der Universität Kiel.

(Eingelangt am 27. Oktober 1931.)

Eine saure Strychninmolybdatlösung reagiert mit Phosphorsäure unter Bildung einer Trübung, deren Stärke von der Phosphorsäuremenge sowie von der jeweiligen Säure-, Strychnin- und Molybdänkonzentration abhängt. Von verschiedenen Seiten ist versucht worden, diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure heranzuziehen. Die Trübung ist sowohl kolorimetrisch als auch nephelometrisch gemessen worden. EMBDEN hat eine gravimetrische Methode ausgearbeitet. Da der Niederschlag von Strychnin-Phosphormolybdat 39mal so schwer ist als die darin enthaltene Menge Phosphorsäureanhydrid oder 89mal so schwer als der darin enthaltene Phosphor, so können bei Verwendung einer Mikrowaage und PREGL'schen Filtrierrohren nach der Methode von EMBDEN sehr geringe Phosphorsäuremengen gravimetrisch bestimmt werden.

Hier sollen die optischen Methoden besprochen werden, die aus der Stärke der Strychnin-Phosphor-Molybdat-Trübung auf den Gehalt an Phosphorsäure schließen. Für solche Methoden dürfte trotz der eingehenden Bearbeitung der Phosphormolybdänblau-Methoden zur Bestimmung von P_2O_5 ein Bedürfnis bestehen, weil das Molybdänblau gegenüber Oxydations- und Reduktionsmittel sehr empfindlich ist, so daß in manchen Fällen besondere Vorsicht erforderlich ist. Außerdem ist es für viele Zwecke wichtig, daß Mikroanalysen nach mehreren Methoden durchgeführt werden, da häufig durch irgendwelche Beimengungen die Reaktion hervor-

gerufen oder beeinflußt werden kann, durch die auf den Gehalt der entsprechenden Substanz geschlossen wird.

Pouget und Chouchak[1]) waren die ersten, welche die Strychnin-Phosphor-Molybdat-Trübung zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzten. Sie stellten sich eine Lösung von Natriummolybdat her durch Auflösen von Molybdänsäure in Natriumcarbonat. Die Lösung wurde mit Salpetersäure angesäuert, vor dem Gebrauch wurde eine Strychninsulfatlösung zugesetzt.

Kober und Egerer[2]) benutzten ein ähnliches Reagens, sie verwendeten zum Ansäuern der Lösung von Molybdänsäure in Natriumcarbonat Salzsäure. Auch ihr Reagens wird vor dem Gebrauch mit Strychninsulfat versetzt.

Kleinmann[3]) hat diese Methoden ebenso wie verschiedene andere Vorschriften zur Phosphorsäurebestimmung nachgeprüft und gefunden, daß sichere Werte mit den Reagenzien nicht erhalten werden können. Er gibt ein Reagens an, das ebenso wie die beiden anderen aus Molybdänsäureanhydrid und Natriumcarbonat hergestellt und nach Ansäuern mit Salzsäure mit Strychninsulfat versetzt wird. Das Reagens ist lange haltbar, was der Verfasser bestätigen kann. Seltsamerweise versagt aber ein genau nach der Vorschrift hergestelltes Reagens manchmal vollkommen und ist dann nicht brauchbar. Kleinmann[4]) gab deshalb später ein anderes Reagens an, das immer gute Werte ergeben soll. Das Reagens wird ebenso wie das erste durch Auflösen von Molybdänsäure in Natriumcarbonat hergestellt, es wird aber mit Schwefelsäure angesäuert. Das Strychninsulfat wird nicht gleich zugesetzt, sondern eine besondere Lösung Strychninsulfat bereitet, von der vor dem Gebrauch eine bestimmte Menge zu der Molybdänlösung gegeben wird. Die Herstellung der Trübung ist unter genau einzuhaltenden Bedingungen vorzunehmen, wie schließlich bei allen analytischen Methoden und ganz besonders bei den Mikromethoden.

Kleinmann hat mit dem Reagens gute Erfahrungen gemacht, es ist freilich ein gewisser Rückschritt gegenüber dem ersten Reagens, da dasselbe erst durch Mischung von zwei Lösungen vor dem Gebrauch bereitet wird. Der Verfasser hat mit dem Reagens weniger gute Erfahrungen gemacht, die Trübungen bei gleicher Phosphorsäuremenge waren verschieden, je nach dem, wie lange die Mischung aus der Molybdänlösung und der Strychninsulfatlösung gestanden hatte. Nach 5 Minuten wurde manchmal eine andere Trübung erhalten als nach 10 Minuten. Der Verfasser hat deshalb eine Methode ausgearbeitet, mit der nach seiner Ansicht immer gute Werte erhalten werden.

Der Verfasser wollte den Phosphorsäuregehalt in kleinen Bodenmengen, 0,01 bis 0,5 g, die bei der Pipette-Analyse nach Köhn[5])

[1]) Pouget und Chouchak, Russ. Journ. f. exper. Landw., T. **X**, 129 (1909); desgl., T. **XII**, 824, nach K. K. Gedroiz, Chemische Bodenanalyse, **1926**, S. 199.

[2]) Kober und Egerer, Journ. Amer. chem. Soc., **1915** p., 2373, nach K. K. Gedroiz, Chem. Bodenanalyse, **1926**, S. 201.

[3]) Kleinmann, Biochem. Ztschr., **99**, 174 (1919).

[4]) Kleinmann, Biochem. Ztschr., **174**, 43 (1926).

[5]) Köhn, Landwirtsch. Jahrbch., **67**, 485 (1928).

erhalten werden, ermitteln. Die verschiedenen Molybdänblaumethoden zur Phosphorsäurebestimmung waren ungeeignet, da der Eisengehalt des Bodens störte. Die KLEINMANN'sche Strychnin-Molybdat-Methode lieferte dagegen bessere Ergebnisse, da aber die Trübungen von Zufälligkeiten abhängig waren, wurden die Bedingungen, unter welchen die Trübungen entstehen, näher studiert. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, über die im Zusammenhang mit anderen Arbeiten an anderer Stelle kurz berichtet worden ist[6]). Bevor auf die Ausarbeitung der Methode eingegangen wird, soll beschrieben werden, wie die Messungen durchgeführt werden.

Es sind mehrere Möglichkeiten vorhanden, den Phosphorsäuregehalt aus den verschieden starken Trübungen von Strychnin-Phosphormolybdat zu ermitteln. Es können die Trübungen im Kolorimeter und im Nephelometer mit solchen bekannter Phosphatlösungen verglichen werden. Es kann aber auch das Durchlässigkeitsvermögen der getrübten Flüssigkeit für Licht einer bestimmten Wellenlänge gemessen werden. Das Durchlässigkeitsvermögen einer Flüssigkeit ist von dem Absorptionsvermögen und dem Reflektionsvermögen der Flüssigkeit abhängig, denn es gilt folgende Beziehung[7]):

$$J_R + J_A + J_D = Jo.$$

Licht von der Intensität Jo zerfällt beim Hindurchgehen durch eine Flüssigkeitsschicht in drei Teile. Ein Teil der Lichtintensität wird reflektiert, J_R, ein Teil der Lichtintensität wird absorbiert, J_A, der Rest der Lichtintensität wird durchgelassen, J_D. Werden beide Seiten der Gleichung durch Jo dividiert, so ist:

$$\frac{J_R}{Jo} + \frac{J_A}{Jo} + \frac{J_D}{Jo} = 1.$$

Dabei bedeutet:

$\frac{J_R}{Jo}$ = Reflektionsvermögen,

$\frac{J_A}{Jo}$ = Absorptionsvermögen A,

$\frac{J_D}{Jo}$ = Durchlässigkeitsvermögen oder Transparenz T.

$$\frac{J_R}{Jo} + A + T = 1.$$

$$T = 1 - \frac{J_R}{Jo} - A.$$

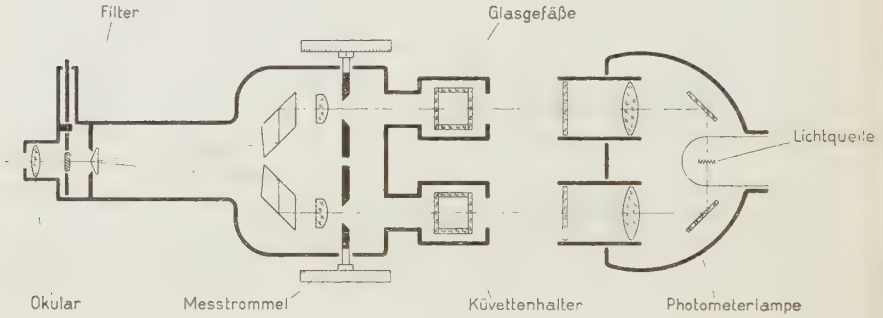
Die Transparenz ist also von dem Reflektionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Flüssigkeitsschicht abhängig. Ob nun bei verschiedenen Trübungen das Reflektionsvermögen oder das Absorptionsvermögen anders ist, spielt bei der

[6]) RAUTERBERG, Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, Abt. A, **20**, 302.

[7]) EGGERT, Lehrbuch der phys. Chemie, II. Aufl. (1929), 475.

Messung der Transparenz keine Rolle. Bei der Bestimmung der Transparenz von Trübungen und ebenso von gefärbten Lösungen für analytische Zwecke ist es nur nötig, daß die Transparenz von dem zur quantitativen Bestimmung vorliegenden Stoffe abhängig ist. Von welchen Faktoren die Transparenz der Strychnin-Phosphormolybdattrübungen abhängig ist, oder wodurch die Stärke der Trübungen beeinflußt wird, soll im zweiten Teil der Arbeit beschrieben werden.

Im nachfolgenden soll gezeigt werden, wie mit dem Stufenphotometer von Z e i s s, Jena, die Transparenz gemessen wird. Die genaue Beschreibung des Stufenphotometers und die vielseitige Verwendbarkeit dieses Apparates sind den Druckschriften der Firma zu entnehmen[8]). Hier soll nur der Vorgang bei dem Messen entwickelt werden.



Aus der Skizze ist der Weg der Lichtstrahlen im Stufenphotometer zu ersehen. Die Photometerlampe sorgt dafür, daß die beiden Glasgefäße in den Küvettenhaltern gleichmäßig beleuchtet werden. Das Licht tritt nach Passieren der Glasgefäße durch die Blenden, welche durch die Meßtrommeln bedient werden. Eine Prismenanordnung im Apparat sorgt dafür, daß die durch die Blenden hindurchgegangenen Lichtstrahlbündel nebeneinander im Okular beobachtet werden können. Durch eine Revolverscheibe mit Lichtfiltern im Okular ist es möglich, daß bei annähernd monochromatischem Licht gearbeitet wird.

Die Photometerlampe wird so eingestellt, daß bei Füllung der Küvetten mit Wasser und bei gleichen Blendenöffnungen im Okular rechts und links gleiche Helligkeit herrscht.

Wird das Wasser in der einen Küvette durch eine getrübte Lösung ersetzt, so erscheint die zu dieser Küvette gehörige Hälfte im Okular bei eingeschaltetem Farbfilter dunkler als die andere. Durch Verkleinern einer Objektivblende auf der anderen Seite, also auf derjenigen, auf der sich die Küvette mit Wasser befindet, wird auf gleiche Helligkeit im Okular eingestellt. Aus dem Verhältnis der beiden Blendenöffnungen kann auf die Transparenz der getrübten Flüssigkeit bei der

[8]) Druckschrift d. Firma Carl Zeiss, Jena, Mess 430.

Wellenlänge des benutzten Farbfilters geschlossen werden. Die Flächeninhalte der Blenden verhalten sich umgekehrt wie die vor den Blenden herrschenden Lichtintensitäten.

Die Lichtintensität vor der Blende auf der Seite mit der Küvette mit Wasser ist Jo, auf der Seite mit der Küvette mit der getrübten Lösung ist J_D, denn die hier herrschende Lichtintensität ist um die von der getrübten Flüssigkeitsschicht absorbierte und reflektierte Lichtintensität geringer als die Lichtintensität vor der anderen Blende.

Der Flächeninhalt der ganz geöffneten Blende, also der Blende auf der Seite mit der Küvette mit der Trübung, wird mit 100 bezeichnet und der Flächeninhalt der anderen Blende, also auf der Seite mit der Küvette mit Wasser, wird im prozentualen Verhältnis dazu angegeben, er sei x genannt.

Es ist dann:

$$x : 100 = J_D : J_o.$$

Da aber

$$\frac{J_D}{J_o} = T$$

ist, wird beim Stufenphotometer direkt die Transparenz an der Meßtrommel, welche die Blende bedient, erhalten, wenn die abgelesene Zahl durch 100 dividiert wird. $T = \frac{x}{100}$. Die Transparenz kann in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Stoffes, der die Transparenz hervorruft, graphisch aufgetragen werden. Bei den Strychnin-Phosphormolybdat-Trübungen, also in Abhängigkeit von der Phosphorsäurekonzentration, welche die verschieden starken Trübungen bewirkt. Aus der gemessenen Transparenz einer unbekannten Phosphatlösung kann auf der erhaltenen Kurve die Phosphorsäurekonzentration abgelesen werden.

Bei der Aufstellung derartiger Kurven werden ziemlich viele bekannte Phosphorsäurelösungen zu untersuchen sein, da eine gekrümmte Kurve erhalten wird.

Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz sagt nun aber aus, daß die Konzentration eines Stoffes, welcher Licht absorbiert, dem negativen Logarithmus der Transparenz direkt proportional ist. Es ist:

$$T = 10^{-\alpha' c d}$$

oder die Gleichung logarithmiert:

$$\log T = -\alpha' c d$$

Es bedeutet:
T die Transparenz,
α' der molare BUNSEN'sche Extinktionskoeffizient[9]),
d die Schichtdicke der Flüssigkeit,
c die Konzentration des Stoffes, der Licht absorbiert.

[9]) Der negative Logarithmus der Transparenz einer Lösung von der molaren Konzentration $c = 1$ in der Schichtdicke $d = 1$ ist der molare BUNSEN'sche Extinktionskoeffizient.

$$\log T = -\alpha' 1.1$$
$$\alpha' = -\log T$$

Bei Flüssigkeiten, bei denen das LAMBERT-BEER'sche Gesetz vollkommen gilt, würde eine Gerade erhalten werden, wenn der negative Logarithmus der Transparenz in seiner Abhängigkeit von der Konzentration graphisch aufgetragen würde. Es wäre sogar gar nicht einmal nötig, die Kurve aufzuzeichnen, es brauchte durch eine einzige Messung einer bekannten Phosphatlösung nur der molare BUNSEN'sche Extinktionskoeffizient ermittelt werden und bei den unbekannten Lösungen nach der Gleichung

$$c = \frac{-\log T}{\alpha' d}$$

die Konzentration bestimmt werden.

Da aber das LAMBERT-BEER'sche Gesetz meistens nur für Lösungen annähernd gleicher Konzentration gilt, wie aus der Kolorimetrie allgemein bekannt ist, genügt eine einzige Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten einer bekannten Phosphatlösung nicht.

Der „molare BUNSEN'sche Extinktionskoeffizient α'" ist in diesem Falle keine Konstante. Es ist also die Transparenz sowohl von der Konzentration als auch von dem Extinktionskoeffizienten abhängig. Der Extinktionskoeffizient ist seinerseits wieder von der Konzentration abhängig. Es ist die Transparenz schließlich doch nur von der Konzentration abhängig, es ist nur die Beziehung nicht so einfach wie im LAMBERT-BEER'schen Gesetz. Es ist deshalb richtiger, die Konzentration vorerst aus der Betrachtung auszuschließen und nur die Beziehung zwischen Schichtdicke und Transparenz zu betrachten. Die Beziehung ist im LAMBERT'schen Gesetz niedergelegt. Es ist:

$$T = 10^{-\alpha d}$$

oder

$$\log T = -\alpha d$$

Es bedeutet T wieder die Transparenz und d die Schichtdicke, α bedeutet aber hier den Extinktionskoeffizienten der Flüssigkeit für die Einheit der Schichtdicke. Wird immer bei der gleichen Schichtdicke gearbeitet, so kann die Extinktion immer für diese Schichtdicke angegeben werden und für $\alpha d = E$ gesetzt werden. Es ist dann:

$$\log T = -E$$

oder

$$E = -\log T$$

Es ist der negative Logarithmus der Transparenz einer Lösung beliebiger Konzentration in der Schichtdicke d gleich der Extinktion dieser beliebigen Lösung für die Schichtdicke d. Die Extinktion ist von der Konzentration der Trübung, respektive von dem Stoff, der die Trübung hervorruft, abhängig.

Diese Abhängigkeit wird graphisch aufgetragen, die Extinktion, der negative Logarithmus der Transparenz, als Abszisse und die Konzentration als Ordinate. Die erhaltene Kurve ist eine Gerade, die in hohen und niederen Konzentrationen der Abszisse zugebogen ist. Das Vorhandensein einer Geraden für ein bestimmtes Konzentrationsgebiet sagt noch nicht, daß in diesem Konzentrationsgebiet das

LAMBERT-BEER'sche Gesetz gilt. Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz würde nur gelten, wenn die Verlängerung der Kurve durch den Schnittpunkt der Koordinaten geht, wie folgende Überlegung zeigt. Die Gleichung einer Geraden ist:

$$y = a\,x + b$$

In der Gleichung charakterisiert a das Steigungsmaß der Geraden und b den Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse.

Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz lautet: $-\log T = a\,c\,d$.

Wird für $-\log T = y$

für $c = x$

und für $d = a$ gesetzt, so ist:

$$y = a\,x$$

In dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz ist also der Faktor

$$b = 0$$

Die Gerade geht durch den Schnittpunkt der y-Achse und der x-Achse. Bei der Geraden der Strychnin-Phosphormolybdat-Trübung ist das nicht der Fall, die Verlängerung der Geraden schneidet die y-Achse oberhalb der x-Achse.

Es ist freilich auch möglich, ohne Aufstellung einer Kurve, durch Rechnung den Gehalt einer unbekannten Phosphatlösung aus der Transparenz zu ermitteln. Es müssen nur durch Bestimmung von zwei bekannten Phosphatlösungen verschiedener Konzentrationen die Faktoren a und b errechnet werden. Ein derartiges Vorgehen ist aber nicht zu empfehlen, erstens ist das Ablesen in graphischer Darstellung bequemer und zweitens ist eine Untersuchung verschiedener Phosphatkonzentrationen sicherer, da dann die Grenzkonzentrationen ermittelt werden können, für welche die erhaltene Kurve von einer Geraden abweicht, die Resultate also höchstwahrscheinlich anfangen, unsicher zu werden.

Die Bestimmung der Transparenz einer getrübten oder auch gefärbten Lösung für Licht einer bestimmten Wellenlänge ist bei der Ausarbeitung einer kolorimetrischen und nephelometrischen Methode besonders vorteilhaft, da die Trübungen und Färbungen meistens nicht momentan entstehen, sondern eine gewisse Zeit brauchen, bis sie sich zu ihrer größten Stärke entwickelt haben, außerdem sind die Trübungen und Färbungen gewöhnlich nicht haltbar, sie verändern sich nach einer gewissen Zeit wieder. Durch die Bestimmung der Transparenz derartiger Lösungen von Zeit zu Zeit ist es möglich, genau den Zeitpunkt zu ermitteln, wann die Transparenz am kleinsten ist, und wann sie wieder anfängt, größer zu werden. In der Zwischenzeit müssen bei den praktischen Untersuchungen die Messungen durchgeführt werden. Derartig laufende Bestimmungen der Transparenz einer Lösung zeigen auch sehr schön, wie die Entwicklung der Trübung von der Stärke der sich entwickelnden Trübung abhängig ist, wie später gezeigt wird.

Versuche zur Herstellung eines geeigneten Reagens.

Im folgenden soll nicht über alle Versuche berichtet werden, die durchgeführt wurden, um ein brauchbares Reagens zu erhalten und um den Einfluß der verschiedenen Zusätze zu studieren, sondern nur die wichtigsten Versuche und Ergebnisse angeführt werden.

Die gelbe Verbindung, welche in saurer Lösung aus Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat entsteht, hat die Formel $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$, wenn bestimmte Bedingungen bei der Fällung eingehalten werden. Die Phosphorsäure ist komplex gebunden. In dem Niederschlag, der in Gegenwart von Strychnin entsteht, ist höchstwahrscheinlich statt NH_4 eine äquivalente Menge Strychnin enthalten. Wieviel Strychninmoleküle eintreten, wird voraussichtlich von den Fällungsbedingungen abhängen.

Bei der Erzeugung einer haltbaren Trübung von Strychnin-Phosphormolybdat kommt es darauf an, diejenigen Bedingungen kennenzulernen, die einen merkbaren Einfluß ausüben. Zunächst wurde das Molybdänsäureanhydrid in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Durch das direkte Auflösen von MoO_3 in Schwefelsäure, mit Umgehung der sonst üblichen Lösung in Na_2CO_3, wurde erreicht, daß keine Natriumionen in die Lösung kamen. Da die Molybdänsäure in stärkstem Maße die Fähigkeit besitzt, Komplexverbindungen zu bilden und verschiedene Polymolybdate auch beim Ansäuern der Natriummolybdatlösung entstehen, so besteht die Möglichkeit, daß beim Herstellen der sauren Molybdatlösung, je nach der Art des Säurezusatzes, nicht immer dieselben Verbindungen entstehen, so daß bei Zusatz von Strychninsulfat auch verschiedene Verbindungen entstehen. Das Versagen des salzsauren Reagens von Kleinmann in manchen Fällen ist vielleicht auf diesen Umstand zurückzuführen. Es ist aber auch möglich, daß mit einem Reagens, das verschiedene komplexe Molybdänverbindungen enthält, dieselbe Phosphorsäuremenge verschiedene Trübungen erzeugen kann, je nach der Schnelligkeit des Vermischens. Die verschiedenen Molybdänverbindungen liefern vielleicht verschieden starke Trübungen, und einmal reagiert mehr die eine Art und einmal eine andere Art von Molybdänverbindungen in stärkerem Maße. Diese Annahmen sind nicht bewiesen, sie sollen nur zeigen, aus welchem Grunde von der sonst üblichen Art des Herstellens der Molybdänsäurelösung abgewichen wurde.

Die schwefelsaure Molybdänsäurelösung braucht nur noch mit Strychninsulfat versetzt zu werden, um ein Reagens für Phosphorsäure zu erhalten. In dem Reagens sind also die Verbindungen Molybdänsäureanhydrid, Schwefelsäure, Strychninsulfat und Wasser enthalten. Bei der Verwendung als Reagens ist eine bestimmte

Menge zu einer gewissen Menge Phosphatlösung zu geben, oder es ist die Phosphatlösung und das Reagens auf eine gewisse Anzahl Kubikzentimeter aufzufüllen. Und außerdem ist die Phosphatlösung eventuell noch anzusäuern. Es waren also bei der Herstellung eine ganze Reihe Faktoren vorhanden, die verändert werden konnten. Um die Untersuchungen möglichst einfach zu gestalten, wurden nur jene Faktoren verändert, die höchstwahrscheinlich den größten Einfluß haben. Es wurde so verfahren: a g Molybdänsäureanhydrid wurden in b ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Kochen gelöst und nach dem Abkühlen in Wasser gegossen, dazu wurde eine Lösung von c g Strychninsulfat in Wasser gegeben, das ganze wurde auf 1000 ccm aufgefüllt. Von dem Reagens wurden immer 5 ccm zu einer Phosphatlösung gegeben, die mit d ccm 2 n-Schwefelsäure angesäuert war, und auf 25 ccm aufgefüllt. Es waren also 4 Faktoren vorhanden, die verändert wurden. Wie ohne weiteres verständlich, stehen die Faktoren b und d in einer gewissen Beziehung zueinander: ist zum Auflösen von Molybdänsäure eine große Menge Schwefelsäure genommen worden, so wird die Phosphatlösung durch die 5 ccm Reagens saurer, als wenn nur wenig Schwefelsäure zum Auflösen des Molybdänsäureanhydrides benutzt worden ist. Es muß d kleiner werden, es braucht nicht mehr so viel Schwefelsäure zugesetzt werden.

Es wurden 14 verschiedene Reagenzien hergestellt, mit denen zum Teil auch eine ganze Reihe Untersuchungen durchgeführt wurden. Es würde zu ausführlich werden, wenn alle Reagenzien einzeln beschrieben würden. Es sollen nur die bei den einzelnen Reagenzien gemachten Beobachtungen betrachtet werden. Die Tabelle I gibt die Zusammensetzungen verschiedener Reagenzien wieder. In der letzten Spalte ist angegeben, ob sich nach einiger Zeit ein Niederschlag bildete und woraus der Niederschlag wahrscheinlich bestand.

Über die Herstellung der Reagenzien ist zu bemerken, daß nicht immer gleich verfahren wurde. Die ersten Lösungen wurden alle so hergestellt, daß die abgekühlte Lösung von MoO_3 in konzentrierter Schwefelsäure nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegeben wurde und nach dem Abkühlen dieser Lösung kalte Strychninsulfatlösung zugesetzt wurde. Bei einigen Lösungen wurde dagegen die Molybdänsäurelösung mit dem Strychninsulfat gekocht;

besondere Unterschiede konnten bei dem gekochten Reagens nicht beobachtet werden, es scheint jedoch das gekochte Reagens haltbarer zu sein, da sich nicht so leicht Strychninsulfatkristalle ausscheiden. Wahrscheinlich reagiert das Strychnin mit der Molybdänsäure beim Kochen besser, unter Bildung einer Verbindung, die mit der Phosphorsäure die Trübung hervorruft. In dem nicht gekochten Reagens wird vielleicht eine größere Menge nicht gebundenes Strychninsulfat vorhanden sein, das mit der Zeit ausfällt. Bei den kalt hergestellten Lösungen wurde auch in stärkerem Maße beobachtet, daß sich nach Wochen feine Kristalle von Strychninsulfat ausschieden.

Wie aus der Tabelle I zu ersehen ist, wurden zwei verschiedene Niederschläge beobachtet, einmal Strychninsulfat, feine Nadeln, löslich in Wasser, schwerlöslich in verdünnter Schwefelsäure, als zweiter Niederschlag Strychninmolybdat, voluminös, unlöslich in Wasser, aber löslich in starker Schwefelsäure, verkohlt beim Glühen. Genau untersucht wurden die Niederschläge nicht. Der Strychninmolybdatniederschlag kann auch zum Teil aus Molybdänsäure bestehen.

Über die Bildung der Niederschläge ist zu sagen, daß sich das Strychninsulfat bei einer großen Menge Strychninsulfat und Schwefelsäure ausscheidet (siehe Reagens 1 bis 4). Das Strychninmolybdat bildet sich bei viel Strychninsulfat und wenig Schwefelsäure (siehe Reagens 5, 6, 7, 8, 11), wahrscheinlich spielt auch die Molybdänsäure eine Rolle und das Kochen des Strychninsulfats mit der Molybdänsäure.

Tabelle I.

Zusammensetzung der verschiedenen Strychninmolybdatlösungen.

Nr.	ccm H_2SO_4	g MoO_3	g Strychninsulfat	Herstellungsart	Niederschlag
1	100	10	2	Kalt	Wenig Strychninsulfat
2	100	10	1	„	Nichts
3	100	10	5	„	Viel Strychninsulfat
4	92	10	1,6	„	Nichts
5	50	10	3	„	Nichts
6	50	10	5	„	Strychninmolybdat
7	25	5	5	„	Viel Strychninmolybdat

Nr.	ccm H_2SO_4	g MoO_3	g Strychnin-sulfat	Herstellungs-art	Niederschlag
8	50	10	4	Kalt	Strychninmolybdat
9	50% H_2SO_4	5	unlöslich		—
10	10% H_2SO_4	5	unlöslich		—
11	50	10	3	„	Strychninmolybdat
12	75	10	2	„	Wenig Strychninsulfat
13	50	7,5	2	„	Nichts
13b	50	7,5	2	Gekocht	Nichts
14	50	7,5	4	„	Nichts

Tabelle II.

Transparenz getrübter Phosphatlösungen.

Nr.	Reagens Nr.	μg P_2O_5	ccm H_2SO_4	Transparenz
1	R 1	10	3	0,26
2	R 4	10	3	0,25
3	R 4	10	3	0,24
4	R 5	10	5	0,58 bis 0,62
5	R 5	10	7,5	0,31
6	R 13	10	3	0,62
7	R 13	10	5	0,38 bis 0,42[10])
8	R 13	10	6	0,30
9	R 13	15	4	0,39
10	R 13	15	5	0,24
11	R 13	15	6	0,23

Die Fähigkeit der Reagenzien, Trübungen hervorzurufen, ist in erster Linie von der Schwefelsäuremenge, die zugesetzt wird, abhängig, es scheint aber auch die Zusammensetzung des Reagens nicht ohne Einfluß zu sein, wie aus der Tabelle II hervorgeht.

In der Tabelle II sind die Transparenzen einer Reihe von Trübungen zusammengestellt, die durch die Reagenzien 1, 4, 5 und 13 mit 10, respektive 15 μg P_2O_5 und verschiedenen Säuremengen erzeugt wurden. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die zugesetzte Säuremenge einen großen Einfluß auf die Trübung ausübt, je mehr Säure zugesetzt wird, desto stärker wird die Trübung (siehe Nr. 4 und 5; 6, 7 und 8; 9, 10 und 11). Es scheint aber auch die Molybdänsäuremenge von Einfluß zu sein, denn die Trübungen mit

[10]) Bei mehreren Reagenzien.

R 1 und R 4 sind stärker als die mit R 13. In R 1 und R 4 sind 10 g MoO_3 und in R 13 sind nur 7,5 g MoO_3 enthalten.

Beim Arbeiten mit den verschiedenen Reagenzien hat sich das mit Nr. 13 bezeichnete am besten bewährt, es sind damit eine große Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden. Im folgenden soll eine Arbeitsvorschrift gegeben werden.

Arbeitsvorschrift für das Strychninmolybdatreagens.

Herstellung des Reagens.

1. Strychninmolybdatlösung. 7,5 g Molybdänsäureanhydrid (reinst, ammoniak- und salpetersäurefrei zur Analyse von MERCK) werden in einem KJELDAHL-Kolben (Jenaer Glas) unter Kochen in 60 ccm Schwefelsäure (zur Analyse) (spez. Gewicht 1,785[11]) gelöst, nach dem Abkühlen wird in zirka 900 ccm Wasser gegossen, in dem 2 g Strychninsulfat (reinst) gelöst sind. Die Lösung wird zirka 15 Minuten gekocht, dabei bildet sich häufig eine schwache Trübung. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in einem Meßkolben auf 1000 ccm gebracht. Nach einigen Tagen, wenn sich die Trübung zusammengeballt hat, wird durch ein mit Schwefelsäure ausgewaschenes Faltenfilter (SCHLEICHER und SCHÜLL Nr. 589, blau oder schwarz) filtriert. Ein sich später, nach monatelangem Aufbewahren der Lösung, bildender Niederschlag von feinen Kristallen (Strychninsulfat) muß auch abfiltriert werden. Das Reagens wird dadurch nicht verändert.

2. Standard-Phosphatlösung.

A. 1,917 g KH_2PO_4 (Puffersubstanz nach SÖRENSEN) werden zu 1000 ccm gelöst, 1 ccm der Lösung enthält 1 mg P_2O_5.

B. 100 ccm Lösung A + 500 ccm 2 n-Schwefelsäure werden zu 1000 ccm aufgefüllt, die Lösung ist $^1/_1$ normal für Schwefelsäure, 1 ccm enthält 100 μg P_2O_5.

C. 50 ccm Lösung B + 475 ccm 2 n-Schwefelsäure werden zu 1000 ccm aufgefüllt; die Lösung ist $^1/_1$ normal für Schwefelsäure, 1 ccm enthält 5 μg P_2O_5.

3. Schwefelsäure genau 2 normal.

[11]) ZINZADZE, Annales Agronomiques, livraison de Mai-Juin 1931.

Gang der Untersuchung.

Die Trübungen werden in 25-ccm-Meßkolben mit Stopfen aus Jenaer Glas erzeugt. Diese kleinen Kolben sind dafür besonders geeignet, da der Hals etwas weiter ist als bei den gewöhnlichen 25-ccm-Meßkolben, wodurch eine besondere Durchmischung im Kolben erreicht wird. Zuerst wird die Extinktion einiger bekannter Phosphatlösungen bestimmt. Es wird dann die Extinktion in ihrer Abhängigkeit von der Phosphorsäurekonzentration graphisch aufgezeichnet. Auf der Kurve kann für jede gemessene Extinktion der dazugehörige Phosphorsäuregehalt abgelesen werden.

1. Bestimmung der Extinktionskurve.

2,5; 5; 10; 20; 30 und 40 μg P_2O_5, also 0,5; 1 usw. ccm Standard-Phosphatlösung C werden in die 25-ccm-Kolben gegeben, dazu kommen soviel Kubikzentimeter 2 n-Schwefelsäure, daß genau 5 ccm 2 n-Schwefelsäure im Kolben vorhanden sind. Mit Wasser wird auf 18 bis 20 ccm gebracht. Es werden dann 5 ccm Strychnin-Molybdat-Reagens mit der Pipette (Vorsicht!) zugegeben und aufgefüllt. Der Inhalt des Kolbens wird durch zehnmaliges Umschütteln gut gemischt. Nach 15 bis 30 Minuten hat sich die Trübung zu ihrer vollen Stärke entwickelt und bleibt je nach Stärke mehrere Stunden konstant. Die getrübte Lösung wird in eine 30-mm-Küvette gefüllt, dieselbe bedeckt und gut mit faserfreiem Filtrierpapier abgewischt (starke Säure) und vor das Stufenphotometer zum Messen der Transparenz gebracht. Die Vorbereitung und Einstellung des Stufenphotometers ist in dem Prospekt der Firma Zeiss genau beschrieben, hier soll nur erwähnt werden, daß sich für diese Untersuchungen besonders gut das Grünfilter S 53 eignet und daß in der Dunkelkammer gearbeitet werden muß.

Aus der Transparenz wird die Extinktion berechnet oder auf einer Kurve, Tabelle oder dem Rechenschieber[12]) abgelesen. Bei der

[12]) Bestimmung der Extinktion mit dem Rechenschieber. Da die Ablesung der Extinktion auf einer großen Kurve unbequem und die logarithmische Berechnung langwierig ist, soll kurz auf die sehr einfache Bestimmung mit dem Rechenschieber hingewiesen werden.

1. Bei einem einfachen Rechenschieber wird die Zunge mit der Rückseite nach oben eingeschoben, also so, daß die logarithmische Skala oben zu lesen ist. Die Endstriche werden zur Deckung gebracht. Auf der unteren Skala wird der Läuferstrich auf die an der Trommel des Stufenphotometers abgelesene Zahl eingestellt,

Bestimmung der Extinktionskurve ist es nicht nötig, daß alle angegebenen Phosphorsäurekonzentrationen gemessen werden. Es genügt meistens, vier verschiedene Konzentrationen zu bestimmen. Die verschiedenen Werte kontrollieren sich gegenseitig, denn die erhaltene Kurve ist eine Gerade; liegt also die Extinktion einer Messung n i c h t auf der Geraden, so muß mit einem Fehler gerechnet und die Messung wiederholt werden. Bei den kleinen Konzentrationen unter 5 μg P_2O_5 und den großen über 30 μg P_2O_5 weicht die Extinktionskurve auch etwas von einer Geraden ab. In diesen Konzentrationen scheinen die Resultate nicht so genau zu sein wie in dem Gebiet zwischen 5 und 50 μg P_2O_5 in 25 ccm getrübter Lösung. Das Reagens ist also ganz gut brauchbar für 5 bis 30 μg P_2O_5 und brauchbar auch für größere und kleinere Mengen. Bei größeren Phosphorsäuremengen entwickelt sich die Trübung zu schnell und verändert sich auch zu schnell, bei kleineren entwickelt sich die Trübung dagegen sehr langsam, so daß sie nach 15 Minuten noch nicht die größte Stärke erreicht hat[13]).

2. B e s t i m m u n g d e r E x t i n k t i o n e i n e r u n b e k a n n t e n P h o s p h a t l ö s u n g.

Von der unbekannten Phosphatlösung (Orthophosphorsäure) wird eine Menge, die 5 bis 30 μg P_2O_5 enthält, in einen 25-ccm-Kolben gegeben, dazu kommen 5 ccm 2 n-Schwefelsäure, Wasser und 5 ccm Strychnin-Molybdat-Reagens. Dann wird aufgefüllt und die Transparenz wie bei den bekannten Phosphatlösungen gemessen und die Extinktion bestimmt. Auf der Extinktionskurve kann sofort die Phosphorsäuremenge abgelesen werden. Ist die Phosphatlösung alkalisch, muß sie vorher neutralisiert werden, ist sie sauer,

auf der logarithmischen Skala in der Mitte der Zunge erscheint dann unter dem Läuferstrich die Extinktion.

2. Bei einem Kubusschieber (System Rietz) werden die Endstriche zur Deckung gebracht. Der Läuferstrich wird auf der roten Reziprokteilung in der Mitte der Zunge auf die auf dem Stufenphotometer abgelesene Zahl eingestellt. Die Extinktion wird auf der logarithmischen Skala an der unteren Kante des Rechenschiebers unter dem Läuferstrich abgelesen. Die Kennziffer ist 0, wenn die abgelesene Zahl am Stufenphotometer zwischen 10 und 100 liegt, sie ist 1, wenn sie zwischen 1 und 10 liegt, sie ist 2, wenn sie zwischen 0,1 und 1 liegt.

[13]) Zur Zeit wird die Verwendbarkeit der Strychnin-Phosphormolybdat-Methode vom Verfasser auch für kleinere Phosphorsäuremengen, bis 0,1 μg P_2O_5 abwärts, untersucht. Eine entsprechende Arbeitsvorschrift wird später gegeben.

kann sie neutralisiert werden, es kann aber auch der Säuregehalt ermittelt werden und entsprechend weniger 2 n-Schwefelsäure in den 25-ccm-Kolben gegeben werden.

Genauigkeit der Methode.

Der mittlere Fehler bei den Phosphorsäurebestimmungen ist einmal von der Konstanz der Trübung und außerdem von der Genauigkeit des Stufenphotometers abhängig. Die Messungen mit dem Stufenphotometer werden im allgemeinen immer sicherer, je länger mit dem Apparat gearbeitet wird. Das Auge lernt feinste Helligkeitsunterschiede kennen. Durch mehrmaliges Ablesen wird auch bei ungeübten Beobachtern schon eine große Genauigkeit erreicht. Die Konstanz der Trübung ist etwas von der Stärke der Trübung abhängig, also auch von der Phosphorsäurekonzentration, bei mittleren Phosphorsäurekonzentrationen, 5 bis 30 μg P_2O_5 in 25 ccm, ist die Übereinstimmung von Parallelanalysen am größten, es werden die Resultate im allgemeinen bis auf 3% übereinstimmen. Bei genauer Einhaltung besonderer Vorschriften, wie Temperaturkonstanz der Trübungen im Thermostaten, genaue Einhaltung der Wartezeit zwischen Reagenzzugabe und Messung auf die Minute usw., kann die Genauigkeit höchstwahrscheinlich noch gesteigert werden. Außerdem kann die Genauigkeit durch Verwendung einer größeren Menge Schwefelsäure gesteigert werden, da sich dann durch die langsamere Entwicklung der Trübung dieselbe gleichmäßiger entwickelt. Die Wartezeit muß natürlich sorgfältig bestimmt werden. Es ist überhaupt empfehlenswert, die Wartezeit bei einem neuen Reagens zu bestimmen. Derartige Untersuchungen sind, wie bei der Besprechung des Stufenphotometers angedeutet, sehr einfach, es braucht nur die Transparenz in der Küvette alle 5 bis 10 Minuten gemessen zu werden.

Die Beeinflussung der Trübung durch andere Verbindungen ist sehr gering, wahrscheinlich deshalb, weil die Trübungen in sehr stark saurer Lösung erzeugt werden. Soll der Phosphorsäuregehalt einer Lösung bestimmt werden, von der bekannt ist, daß sie eine gewisse Menge irgendeines Salzes enthält, so kann den Standardphosphatlösungen dieselbe Menge des Salzes zugesetzt werden, meistens wird dann die geringe Änderung in der Stärke der Trübung ausgeglichen, es muß dabei möglichst geprüft werden, ob

dieses Salz die Entwicklung der Trübung verlangsamt oder die Konstanz der Trübung beeinflußt. Solche Untersuchungen sind mit dem Stufenphotometer aber leicht durchzuführen. Einige Elemente, die häufig bei Bodenuntersuchungen gefunden werden, wurden auf eine etwaige Störung untersucht. Dabei wurde gefunden, daß kleine Beimengungen von Eisen, Calcium, Magnesium und Natrium die Stärke der Trübung nicht beeinflussen. Auch Kieselsäure hat keinen Einfluß auf die Trübung. Genaue Untersuchungen, bei welchen Konzentrationen andere Elemente störend wirken, sollen noch durchgeführt werden.

Zum Schluß soll noch hervorgehoben werden, daß das Reagens noch verbesserungsfähig ist. Die Herstellung des Reagens war nicht Selbstzweck, es war vielmehr eine Nebenarbeit, die geleistet werden mußte, um die beabsichtigten Bodenuntersuchungen durchzuführen. Es war aus diesem Grunde auch nicht möglich, das Reagens nach allen Seiten gründlich zu bearbeiten. Der Verfasser glaubt aber, daß mit dem vorliegenden Reagens schon sehr schöne Ergebnisse erzielt werden können. Leider ist es noch nicht gelungen, die verschiedenen Faktoren bei der Bildung der Trübung soweit zu erkennen, daß verschiedene Reagenzien für verschiedene Phosphorsäurekonzentrationen geschaffen werden können.

Zusammenfassung.

Die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure mit Strychninmolybdat werden kurz besprochen. Es wird die Messung der Transparenz mit dem Stufenphotometer genau beschrieben, resp. die Bestimmung der Extinktion erläutert. Es wird ein Reagens beschrieben, mit dem haltbare Strychnin-Phosphormolybdat-Trübungen erzeugt werden können. Von den Trübungen wird mit dem Stufenphotometer die Extinktion bestimmt. Das Reagens ist brauchbar für Phosphorsäuremengen von 2,5 bis 40 μg P_2O_5 in 15 bis 20 ccm Lösung.

Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers.

(1. Mitteilung.)

Aus dem Physiologischen Institut der Deutschen Universität in Prag.

Von **Carl Urbach.**

(Eingelangt am 19. September 1931.)

Die hygienischen Anforderungen an ein gutes Trink- und Nutzwasser verlangen auch eine gründliche chemische Untersuchung des Wassers, wobei es nicht nur auf den Nachweis giftiger und chemisch differenter (z. B. aggressiver oder im Haushalt, bezw. technischen Betrieben störender) Stoffe, sondern auch auf den Nachweis von Verunreinigungen mit organischen Abfallstoffen ankommt.

Es müssen daher folgende Stoffe quantitativ bestimmt werden: Arsen, Antimonverbindungen, Bariumverbindungen, Blei, Kupfer, Zink, Zinn, freie Kieselsäure (SiO_2), Eisen (Ferrosalze und Ferrisalze), Mangan — Manganbikarbonat ($Mn[HCO_3]_2$), Mangansulfat ($MnSO_4$) —, gelöste Erdalkalisalze (Härte des Wassers) — in der Regel praktisch nur Kalk- und Magnesiumsalze, vereinzelt Barium und in den Mineralwässern gelegentlich Strontium —, Kohlensäure, Sulfate und Jod. Ferner finden sich als Anzeichen von Verunreinigungen eines Wassers mit menschlichen oder tierischen Abfallstoffen unter Umständen die gelösten Stoffe, die in der Regel in diesen Abgängen vorhanden sind oder aus ihrer Umsetzung in Wasser und Böden entstehen. Das sind die Alkalimetalle, Chloride, Phosphate, Schwefelwasserstoff, Ammoniumverbindungen, Nitrite und Nitrate (als Umsetzungsprodukte der stickstoffhaltigen organischen Abfallstoffe) und endlich die organischen Substanzen selbst.

Bei diesen Untersuchungen werden nun erfahrungsgemäß die kolorimetrischen Methoden den gravimetrischen und titrimetrischen vorgezogen, weil sich dann Mengen bestimmen lassen, die um einige Zehnerpotenzen niedriger sind als jene, welche Gewichts- und Maßanalyse zu erfassen erlauben. Zudem kommt auch die Ersparnis an Zeit und Material, da oft die bei der Gewichtsanalyse notwendige Isolierung des zu bestimmenden Stoffes entfällt. Die Fehlermöglichkeit, welche darin gegeben ist, daß der eventuell vorhandene Begleitstoff eine eigene Farbreaktion aufweist, wird bei gut ausgearbeiteten kolorimetrischen Methoden vermieden, so daß die Fehlerbreite nicht größer ist als jene der Standardmethoden in der Makroanalyse.

Ein Nachteil der kolorimetrischen Methodik liegt aber darin, daß sie von der Farbentüchtigkeit des Untersuchers abhängt und daß mit der individuellen Verschiedenheit des Begriffes „Farbengleichheit" von verschiedenen Beobachtern oft differente Resultate erhalten werden.

Diesen Nachteil zeigen die photometrischen Methoden nicht. Alle photometrischen Methoden beruhen auf der Tatsache, daß das Licht verschiedener Wellenlängen beim Durchtritt durch eine gefärbte Flüssigkeit verschieden stark absorbiert wird. Die Größe der Absorption für Licht einer bestimmten Wellenlänge steht in einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Konzentration und Schichtdicke. Im einfachsten Fall wird diese Abhängigkeit durch das Lambert-Beer'sche Gesetz ausgedrückt, dessen Gültigkeit auch bei der kolorimetrischen Messung mittels Vergleichslösungen und Einstellung auf Gleichheit durch Schichtdickenveränderung vorausgesetzt wird. Es ist daher ein ganz besonderer Vorzug der photometrischen Methoden, daß die Bestimmung auch dann ohne Einbuße an Genauigkeit durchgeführt werden kann, wenn das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht, oder, wie es meist der Fall ist, nur mit einiger Annäherung gültig ist. Nun bedarf es aber zur Herstellung von Licht exakt definierter Wellenlänge eines Monochromators, der in Verbindung mit einem Photometer als Spektralphotometer nicht in der einfachen, handlichen und relativ wohlfeilen Form herstellbar ist, wie es die Bedürfnisse der Wasseruntersuchungsämter erfordern würden. Es ist deshalb ein sehr glücklicher Gedanke gewesen, den Monochromator durch eine Serie

möglichst streng auswählender Lichtfilter zu ersetzen, die jeweils einen Bereich von etwa 450 Å. E. ($=45\,\mu\mu$) hindurchlassen und das sichtbare Spektrum in 8 annähernd gleiche Teile (gemessen in Wellenlängen) zerlegen. Die Nummern der Filter sind: S 75, S 72, S 61, S 57, S 53, S 50, S 47, S 43, wobei die jeweilige Nummer ein ungefähres Maß für die mittlere Wellenlänge jener Strahlungen angibt, welche von dem weißen Licht einer Nitralampe durch den Filter hindurchgehen. Alles Weitere läßt sich nachstehender Tabelle (I) entnehmen.

Tabelle I.

Spektralfilter.

Filter	Breite*) in $\mu\mu$ bei		Maxim. der Durchlässigkeit in $\mu\mu$	Wirksamer Filterschwerpunkt $\mu\mu$	Wirksame Breite**) in $\mu\mu$		Durchlässigkeit am Filterschwerpunkt
	$^1/_2$	$^1/_{10}$			$^1/_2$	$^1/_{10}$	
S 72	—	—	—	728	40	75	33 %
S 61	33	81	622	617	27	58	0,054%
S 57	19	38	572	572	18	36	0,086%
S 53	20	35	528	530	20	35	0,80 %
S 50	26	46	488	494	26	44	0,43 %
S 47	25	44	458	463	24	42	0,6 %
S 43	—	—	425	435	20	42	0,75 %

*) d. h. die Differenz der Wellenlängen, für welche zu beiden Seiten des Maximums die Durchlässigkeit auf die Hälfte, bezw. ein Zehntel gesunken ist.

**) Die wirksame Wellenlänge, bezw. wirksame Breite erhält man aus der Kurve, welche durch Multiplikation der Durchlässigkeitswerte für jede Wellenlänge mit der relativen Empfindlichkeit des Auges für Tageslicht erhalten wird. (Für die Empfindlichkeit des Auges sind die Werte von GIBBSON und TYNDALL [Bureau of Standard 19 131, 1923] benutzt worden. Diese Werte geben die relative Empfindlichkeit eines normal menschlichen Auges für ein isoenergetisches Spektrum, d. h. von gleichmäßig konstanter Energie an und wurden auf der internationalen Beleuchtungskommission in Genf 1924 als Standardwerte angenommen.)

Es sei hier von einer ausführlichen Beschreibung der außerordentlich praktischen Apparatur unter Hinweis auf eine spezielle Monographie[1]) und die dort angegebene Literatur abgesehen, und nur kurz erwähnt, daß es sich um ein Instrument handelt, das durch die Anordnung einer als Eintrittspupille wirkenden und mit Hilfe einer Mikrometerschraube veränderlichen quadratischen

[1]) C. URBACH, Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie, E. Haim, Wien (im Druck).

Blende ermöglicht, relative Größenänderungen, die dem Auge als Helligkeitsänderungen erscheinen, auf einer Trommelteilung abzulesen. In den Strahlengang des Photometers kann man die bereits oben erwähnten Farbfilter so einschalten, daß bei subjektiver Beobachtung beide Vergleichsfelder in derselben Farbe erscheinen, womit ein allgemeiner Überblick über den Verlauf der Absorption im sichtbaren Spektrum ermöglicht ist[2]). Durch die erhebliche Einengung des Durchlaßbereiches seitens des Filters wird die Herstellung optimaler Gleichungen von der Komplikation einer Farbenverschiedenheit weitgehend befreit und auf reine Helligkeitsäquivalenz eingeschränkt, welche zudem — infolge physikalischer Übereinstimmung des durchgelassenen Lichtkomplexes hüben und drüben — auch vom Adaptationszustand unabhängig ist. Dieser Vorzug der Stufenphotometrie sei hier nachdrücklichst betont. Es bedeutet das einen wertvollen Gegensatz zur adaptativen Abhängigkeit farbiger wie selbst farbloser optischer Gleichungen zwischen Lichtern verschiedener physikalischer Zusammensetzung (isochromatisches PURKINJE'sches Phänomen mit Wellenlängenelektivität)[3, 4, 5, 6, 7]).

Bei Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes ist die Lichtextinktion der Konzentration und Schichtdicke direkt proportional. Bei farbigen Substanzen ist weiterhin die Lichtextinktion in verschiedenen Gebieten des Spektrums verschieden. Bezeichnet daher K die Extinktionskonstante für Schichtdicke 1 cm und eine bestimmte als Einheit gewählte Konzentration (z. B. 1 Mol pro Liter), so ist der Verlauf der sogenannten Extinktionskurve, das heißt der Kurve, die den Wert von K in Abhängigkeit von der Wellenlänge angibt, unabhängig von den jeweiligen Versuchsbedingungen und eine charakteristische Eigenschaft der zu untersuchenden absorbierenden Substanz.

Abweichungen vom LAMBERT-BEER'schen Gesetz erkennt man am einfachsten durch Messung der Lichtextinktion E für eine Reihe

[2]) F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927, S. 132, 153.
[3]) A. TSCHERMAK, Pflügers Archiv, **70**, 297 (1898).
[4]) A. TSCHERMAK, Pflügers Archiv, **82**, 559 (1900).
[5]) A. TSCHERMAK, Ergeb. d. Physiol., **1**, (1) 695 (1902).
[6]) A. TSCHERMAK, Bethes Handb. d. Physiol., **12**, 295 (1929).
[7]) A. TSCHERMAK, Bethes Handb. d. Physiol., **12**, 442 (1929)

verschiedener bekannter Konzentrationen mit Licht ein und derselben Wellenlänge. Es ist dabei $E = \frac{1}{d} \log I_0/I$, wenn I_0 die einfallende Intensität und J die nach dem Durchgang durch eine Schicht der Dicke d cm noch vorhandene Lichtintensität bedeutet. J/J_0 ist mit anderen Worten die Lichtdurchlässigkeit. Der für E gefundene Zahlenwert muß dann der Konzentration direkt proportional sein. Für die Extinktionskonstante K, die nach dem oben Gesagten dann durch $K = E/c = \frac{1}{c \cdot d} \log I_0/I$ gegeben sind, muß also in allen Fällen der gleiche Zahlenwert gefunden werden. Schließlich erkennt man Abweichungen vom BEER'schen Gesetz auch bei Aufstellung der „typischen Farbkurven" einer Substanz. Trägt man nämlich den Logarithmus der Lichtextinktion (log E) in Abhängigkeit von der Wellenlänge in ein Koordinatensystem ein, so ist die Form der erhaltenen Kurve bei Gültigkeit des BEER-schen Gesetzes unabhängig von der zur Messung benutzten Konzentration. Die für beliebige Konzentrationen bestimmten log E-Kurven unterscheiden sich von der log K-Kurve nur um konstante Größen, sie müssen sich also mit dieser durch Parallelverschiebung zur Deckung bringen lassen. Ist ferner für eine einzige Wellenlänge K bekannt, so ist mit der Ermittlung der Werte von log E gleichzeitig auch die log K-Kurve mitbestimmt.

Damit ist auch das meistgebrauchte Verfahren der quantitativen spektral-photometrischen Absorptionsanalyse gegeben. Hat man nämlich einmal die Extinktionskonstante einer Substanz bestimmt, so ergibt sich bei Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes für jeden Wert der Lichtdurchlässigkeit I/I_0 die Konzentration aus:

$$c = \frac{1}{K\,d} \log I_0/I$$

Ist das BEER'sche Gesetz dagegen nicht oder nur angenähert gültig, so benutzt man die mit Lösungen entsprechend abgestufter Konzentration erhaltenen Meßergebnisse zur Anlegung von Eichkurven, aus denen zu jeder Ablesung am Photometer, bzw. zu jedem Wert der Lichtextinktion für eine bestimmte Wellenlänge direkt die Konzentration entnommen werden kann. Voraussetzung für die photometrische Konzentrationsbestimmung ist nur, daß eine eindeutige, gesetzmäßige Beziehung zwischen Extinktion und Kon-

zentration besteht, dagegen ist es prinzipiell unwesentlich, ob diese Gesetzmäßigkeit mit dem BEER'schen Gesetz übereinstimmt oder nicht.

Die Ausführung der Messung mit dem PULFRICH-Photometer kann hier infolge Raummangel nur kurz geschildert werden. Eine ausführliche Beschreibung ist in der bereits oben erwähnten Monographie[8]) zu finden.

Nachdem der Apparat bezüglich seiner richtigen Aufstellung genau überprüft wurde, füllt man die zu untersuchende, gefärbte Lösung in eine Glasküvette von geeigneter Schichtdicke und bringt sie in den Strahlengang vor die eine, etwa die linke, Photometeröffnung. Vor die rechte Photometeröffnung — vom Beobachter gesehen — bringt man dann eine Küvette (gleicher Schichtdicke), gefüllt mit dem Lösungsmittel. Durch dieses Verfahren werden bei kolorimetrischen Messungen die Lichtverluste durch Reflexion an den Küvettenfenstern und durch Absorption im Lösungsmittel kompensiert. Ist nun z. B. die Absorption, bezw. Konzentration eines Farbstoffes zu bestimmen, der in einem bereits gefärbten Lösungsmittel gelöst ist, so ist diese Kompensation besonders wichtig. Bei klaren, wässerigen Lösungen füllt man in die zweite Küvette optisch reines, d. h. destilliertes Wasser.

Nach Vorschaltung eines Filters und Einstellung des Okulars auf größtmögliche Schärfe der Trennungslinie zwischen beiden Feldern, wird die Trommelschraube auf Seite der mit Wasser (oder Lösungsmittel) gefüllten Küvette langsam so weit hineingedreht, bis Helligkeitsgleichheit beider Gesichtsfeldhälften erreicht ist. Man merke sich die so erhaltene Ablesung, drehe die Trommelschraube etwa um 10% darüber hinaus und versuche nun, von der entgegengesetzten Seite kommend, auf Helligkeitsgleichheit einzustellen. Den eingestellten Wert liest man nun genau ab und nimmt schließlich noch eine dritte Ablesung in der Weise vor, daß man wiederum von größeren Werten her sich der richtigen Einstellung nähert. Das Mittel aus den beiden letzten Ablesungen wird im allgemeinen dem richtigen Wert sehr nahekommen. Wichtig ist nur bei allen diesen photometrischen Messungen ein möglichst langsames und ruhiges Herangehen an die Gleichheitslage.

[8]) C. URBACH, Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie, E. Haim, Wien (im Druck).

Das beim Einstellen von Fadenkreuzen und ähnlichen Objekten auf größte Schärfe übliche ruckweise Hin- und Hergehen ist hier durchaus verfehlt.

Es empfiehlt sich, die Messung nunmehr fünf- bis sechsmal zu wiederholen, dann die rechts und links befindliche Küvette zu vertauschen und nochmals eine Reihe von Messungen vorzunehmen. Als Resultat nimmt man den arithmetischen Mittelwert aus den rechts und links erhaltenen Ablesungen.

Die Ablesungen entsprechen direkt der Intensität des von der Lösung hindurchgelassenen Lichtes in Prozenten der einfallenden Intensität. Ablesung 56 bedeutet also z. B., daß von der einfallenden Lichtmenge 56% hindurchgelassen und 44% absorbiert werden. Bisweilen wird in Veröffentlichungen eine andere Schreibweise gewählt. Man schreibt als echten Bruch z. B. $D = 0{,}56$ an Stelle von $D = 56\%$. Eine Ablesung der Durchlässigkeit 5,6% wird in dieser Schreibweise dargestellt durch $D = 0{,}056$. Erhält man bei kolorimetrischen Bestimmungen Ablesungen über 70 oder unter 5%, so empfiehlt es sich, die Untersuchung der betreffenden Lösung in einer anderen Schichtdicke oder in anderen Konzentrationen vorzunehmen.

Die so beschriebene Messung wird nun nacheinander mit sämtlichen Spektralfiltern vorgenommen, um die Absorptionskurve, bezw. die typische Farbkurve der zu untersuchenden Lösung, zu erhalten. Da die Genauigkeit bei der Konzentrationsbestimmung eines Farbstoffes mit Hilfe von Absorptionsmessungen mit der Stärke der Absorption der zu untersuchenden Lösung wächst und Farblösungen im allgemeinen sehr verschiedene Absorptionseigenschaften in verschiedenen Wellenlängen haben, benutzt man nur dasjenige Filter, das Strahlungen solcher Wellenlängengebieten hindurchläßt, welche von der Untersuchungslösung stark absorbiert werden. Es ist also jenes Filter das geeignetste, mit dem sich für die Durchlässigkeit der Untersuchungslösung der kleinste Wert ergibt. Dasselbe erscheint dementsprechend beiläufig im allgemeinen in der Gegenfarbe zur Untersuchungslösung; so ist für die Photometrie einer rein roten Flüssigkeit meist ein grünes Filter, einer gelben ein blaues Filter am besten geeignet.

Bei der Auswahl des Filters ist aber auch mit seiner Filterbreite zu rechnen. Das Beer'sche Gesetz nämlich gilt streng genommen

nur für absolut monochromatisches Licht. Wenn daher die Absorptionskurve der zu untersuchenden Lösung innerhalb des durch das Filter hindurchgelassenen Spektralbereiches einen steilen Abfall aufweist, dann ergibt sich praktisch daraus eine deutliche Farbentonverschiedenheit der beiden Halbfelder und die Unmöglichkeit, reinlich auf gleiche Helligkeit einzustellen. Beobachtet man daher eine derartige Verschiedenheit des Farbtones, so ist womöglich ein anderes Spektralfilter zur Messung zu verwenden. Stehen andere Filter nicht zur Verfügung, so kann man durch Verwendung kleinerer Schichtdicken oder durch eine entsprechende Verdünnung diesen störenden Einfluß verkleinern.

Wie schon oben erwähnt, ist die Ermittlung der Konzentration einer Lösung auf stufenphotometrischem Wege besonders einfach, wenn das BEER'sche Gesetz wirklich streng erfüllt ist. Es muß daher zunächst an einer Reihe von Lösungen bekannter Konzentration nachgeprüft werden, ob der Extinktionskoeffizient proportional mit der Konzentration der Lösung zunimmt. Ist dies der Fall, so kann die Konzentration c_2 einer Lösung, bei der der Extinktionskoeffizient k_2 gefunden wurde, aus der Formel

$$c_2 = c_1 \cdot \frac{k_2}{k_1}$$

berechnet werden, wenn der Extinktionskoeffizient k_1 für irgendein bestimmtes Spektralgebiet an einer Lösung bekannter Konzentration c_1 ermittelt wurde.

Abschließend sei noch bemerkt, daß zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten aus einer Logarithmentafel der Logarithmus des Durchlässigkeitskeitswertes D_s aufgesucht werden kann, den man bei der Messung gefunden hat. Man multipliziert dann noch mit -1 und dividiert durch die bei der Messung benutzte Schichtdicke in Zentimetern.

Da die Erfahrung zeigt, daß die Verwendung einer Logarithmentafel dem Durchschnittslaboranten oft Schwierigkeiten bereitet, empfehlen wir die Verwendung der von der Firma Zeiss gelieferten Tafel der Extinktionskoeffizienten.

In zahlreichen Fällen läßt sich die Methode noch weitgehend durch die Anwendung von Eichkurven vereinfachen. Es ist dazu nur erforderlich, einmal Messungen an einer Reihe von entsprechend

abgestuften Lösungen bekannter Konzentration vorzunehmen und die Werte in ein Diagramm einzutragen, dessen Abszisse die Konzentrationen und dessen Ordinate die zugehörigen Ablesungen (Durchlässigkeit D in Prozenten), bezw. die Extinktionskoeffizienten enthält. Ebenso geht man bei der Aufstellung von Eichtabellen vor. Hier genüge es, auf die ausführliche Darstellung in der unter [1]) zitierten Monographie zu verweisen.

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure.

Den üblichen kolorimetrischen Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure liegt entweder die Diphenylaminreaktion oder die Phenolsulfosäurereaktion oder die Bruzinreaktion zugrunde.

Die Diphenylaminreaktion (Diphenylamin und Schwefelsäure gibt mit Nitraten eine blaue Färbung), deren Ausarbeitung zur Untersuchung sehr kleiner Nitratmengen (bis zu 0,1 mg pro Liter und weniger) J. Tillmans und W. Sutthoff[9]) zu verdanken ist und deren Reaktionsmechanismus H. Wieland[10]) aufgeklärt hat, verlangt infolge ihrer großen Empfindlichkeit besondere Vorkehrungen, um eine Verunreinigung durch Nitrate auszuschalten. Da aber mit der Untersuchung des Wassers in der Regel Personen betraut sind, die keine große Laboratoriumspraxis besitzen und bei der Ausarbeitung dieser Methoden auf möglichst einfache und wenige Arbeitsgänge Wert gelegt werden mußte, kam die Diphenylaminreaktion für unsere Zwecke nicht in Betracht.

Aus diesem Grunde wurde auch von der Phenolsulfosäurereaktion abgesehen, da diese Reaktion, deren erste Angabe von H. Sprengel[11, 12]) und deren quantitative Ausarbeitung von Al. Grandval und H. Lajoux[13, 14]) stammt, gleichfalls allzu komplizierte Arbeitsgänge erfordert.

Die Bruzinreaktion beruht auf der Tatsache, daß Bruzin in konzentrierter Schwefelsäure, gelöst mit einer Lösung, die Nitration

[9]) J. Tillmans und W. Sutthoff, Ztschr. analyt. Chem., **50**, 473 (1911).

[10]) H. Wieland, B., **46**, 3296 (1913).

[11]) H. Sprengel, Poggendorff's Annalen, **121**, 188.

[12]) H. Sprengel, Ztschr. analyt. Chem., **3**, 115.

[13]) Al. Grandval und H. Lajoux, Compt. rend. Acad. Sciences, **101**, 62 (1885).

[14]) Al. Granval und H. Lajoux, Ztschr. analyt. Chem., **25**, 564.

enthält, eine gelblichrote Färbung gibt. Während G. Lunge[15]) angibt, daß diese Reaktion nur den Nitraten eigentümlich sei und nicht auch den nach ihrem sonstigen Verhalten sehr ähnlichen Nitriten, weist L. W. Winkler[16, 17, 18, 19]) nach, daß dies nur dann zutrifft, wenn ein hinreichender Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure vorhanden ist.

Die gelblichrote Färbung, die das Bruzin in konzentrierter Schwefelsäure mit dem Nitration gibt, ist nur kurze Zeit haltbar und geht allmählich über Orange in Zitronengelb über, wenn der Versuch in der Kälte durchgeführt wird. Wirkt die Salpetersäure aber in der noch heißen Lösung auf das Bruzin ein, so geht das entstehende Rot innerhalb zwei bis drei Minuten in ein Gelb über, dessen Intensität der Salpetersäurekonzentration direkt proportional ist. Schon Autenrieth und Funk[20, 21]) suchten den Nachteil dieser brauchbaren Methode, der darin besteht, daß die Herstellung einer Vergleichslösung ziemlich umständlich ist, dadurch zu verkleinern, daß sie an Stelle einer immer wieder neu darzustellenden Standardlösung einen Farbkeil benützten.

Nach Autenrieth werden 10 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 1 ccm Bruzinlösung, die man durch Auflösen von 0,2 g Bruzin in 10 ccm salpetersäurefreier konzentrierter Schwefelsäure erhält, und 20 ccm salpetersäurefreier Schwefelsäure versetzt und geschüttelt, bis das Gemisch gelb geworden ist. Nach erfolgtem Abkühlen wird die Lösung mit dem oben genannten Farbkeil verglichen, der folgendermaßen geeicht wurde: „0,3744 g reinstes, vorher bei 100° ausgetrocknetes Kaliumnitrat werden in Wasser zu 1 Liter gelöst und 10 ccm dieser Lösung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. 1 ccm der letzteren Lösung = 0,02 mg N_2O_5. Wechselnde, sehr genau abzumessende Mengen (2 bis 10 ccm) dieser letzteren Kaliumnitratlösung werden jeweils mit destilliertem Wasser genau

[15]) G. Lunge, Ztschr. angew. Chem., **15**, 1 (1902).
[16]) L. W. Winkler, Ztschr. angew. Chem., **15**, 170 (1902).
[17]) L. W. Winkler, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, I. Band 7. Aufl., S. 513.
[18]) L. A. Winkler, Chem.-Ztg., **23**, 454 (1899).
[19]) L. A. Winkler, Chem.-Ztg., **25**, 586 (1901).
[20]) W. Autenrieth u. A. Funk, Ztschr. analyt. Chem., **52**, 137 (1913)
[21]) W. Autenrieth u. A. Funk, Ztschr. analyt. Chem., **52**, 155 (1913)

auf 10 ccm verdünnt, dann mit je 1 ccm Bruzinlösung und 20 ccm salpetersäurefreier konzentrierter Schwefelsäure gemischt; dann wird das heiße, vorübergehend rot gefärbte Gemisch solange geschüttelt, bis es eine rein gelbe Färbung angenommen hat, was meist nach 2 oder 3 Minuten eintritt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur bringt man eine Probe der klaren, gelb gefärbten Lösung in den kleineren Glastrog des Kolorimeters, stellt durch Verschieben des Keils wiederholt auf Farbengleichheit ein und notiert den zugehörigen Skalenteil. In dieser Weise wurden für Farbengleichheit die Skalenteile ermittelt, die zur Konstruktion der Eichungskurve des Salpetersäurekeiles führten; die Milligramme N_2O_5 von 1000 ccm Lösung wurden hierbei auf die Abszissen- und die zugehörigen, am Kolorimeter abgelesenen Skalenteile auf die Ordinatenachse eines Koordinatensystems eingetragen."

Diese Vorschrift hat mit allen kolorimetrischen Methoden den Nachteil gemein, von der Farbentüchtigkeit des Beobachters abhängig zu sein, ein Nachteil, der bei Ausarbeitung einer photometrischen Vorschrift entfallen würde. Um diese Messungen unter optimalen Bedingungen durchzuführen (Wahl des geeigneten Filters und der günstigsten Schichtdicke), wurde eine vorschriftsmäßig hergestellte, gelb gefärbte Lösung nacheinander mit sämtlichen Spektralfiltern stufenphotometriert und so ihre typische Farbkurve ermittelt (Abb. 1). Wie dieser Farbkurve ohne weiteres entnommen werden kann, ist das Violettfilter S 43 für die beabsichtigten Messungen am geeignetsten.

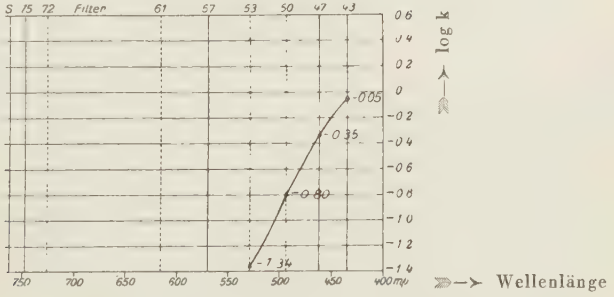


Abb. 1.
Typische Farbkurve einer mit Bruzin gefärbten KNO_3-Lösung, die pro 31 ccm Lösung 0,12 mg N_2O_5 enthält.

Da mit dem Stufenphotometer noch Unterschiede der sogenannten Farbintensität wahrnehmbar sind, die dem freien, unbewaffneten Auge völlig entgehen, mußte erst der Eintritt und die Konstanz der für die Messung geeigneten Färbung zeitlich überprüft werden[22]).

Den in Tabelle II angeführten Werten ist zu entnehmen, daß die Messung innerhalb 60 Minuten nach dem Abkühlen (d. i. 80 Minuten nach Zugabe der Schwefelsäure) durchgeführt werden muß.

Tabelle II.

Zeit in Minuten nach Zugabe der Schwefelsäure	Filter S 43					
	Lösung I 20 mg N_2O_5 pro Liter		Lösung II 10 mg N_2O_5 pro Liter		Lösung III 4 mg N_2O_5 pro Liter	
	Schichtdicke 5 mm		Schichtdicke 5 mm		Schichtdicke 10 mm	
	D%	Neg. Log. d. Durchlässigkeit	D%	Neg. Log. d. Durchlässigkeit	D%	Neg. Log. d. Durchlässigkeit
20	18,6	0,73	42,2	0,37	50,1	0,30
40	18,5	0,73	42,2	0,37	50,1	0,30
60	18,6	0,73	42,2	0,37	50,09	0,30
80	18,6	0,73	42,2	0,37	50,1	0,30
110	18,6	0,73	40,0	0,40	48,8	0,31
140	18,0	0,74	—	—	—	—
260	16,5	0,78	33,8	0,47	42,9	0,37
320	15,6	0,81	33,1	0,48	42,4	0,37

Die Prüfung des LAMBERT-BEER'schen Absorptionsgesetzes ergab, obwohl es streng genommen nur für homogenes Spektrallicht gilt, trotz der Breite des Durchlaßgebietes des verwendeten Filters eine Gerade in einem Koordinatensystem, dessen Abszisse die Schichtdicken und dessen Ordinate die Extinktionskoeffizienten bildeten (Abb. 2), und ebenso eine Gerade in einem Koordinatensystem, dessen Abszisse die Konzentrationen und dessen Ordinate die Extinktionskoeffizienten bildeten (Abb. 3). Diese Linearbeziehung bestätigte die Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Ge-

[22]) Das erst nach Stunden eintretende Farbenmaximum wurde aus zeittechnischen Gründen nicht zur Messung benutzt.

setzes und damit die Möglichkeit, jede beliebige Konzentration (c_2) aus dem gemessenen Extinktionskoeffizienten (k_2) nach der Formel $c_2 = c_1 \cdot k_2 : k_1$ zu errechnen, wenn c_1 (Konzentra-

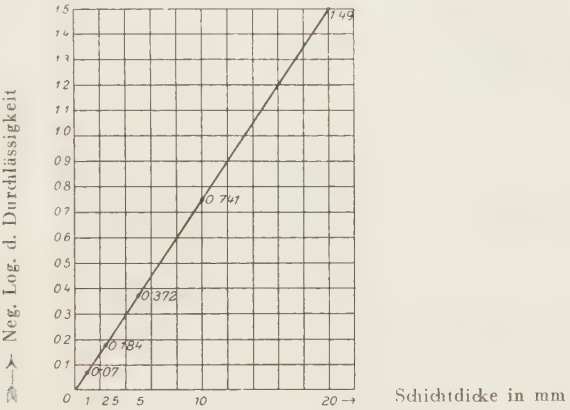


Abb. 2.

Eichkurve der Schichtdickenveränderung einer mit Bruzin gefärbten KNO_3-Lösung, die pro 31 ccm Lösung 0,10 mg N_2O_5 enthält.
Gemessen gegen Wasser. Filter S 43.

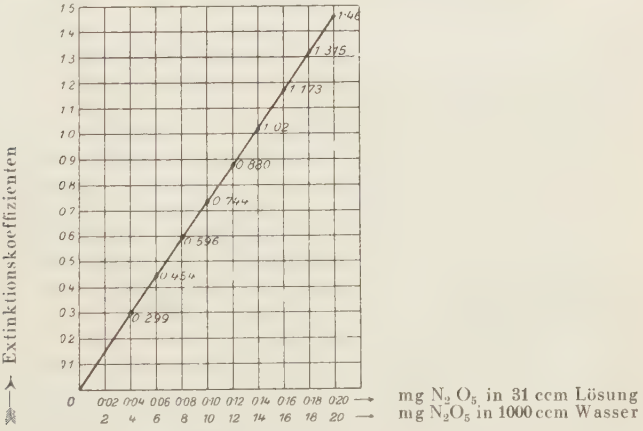


Abb. 3.

Eichkurve der Extinktionskoeffizienten einer mit Bruzin gefärbten KNO_3-Lösung, die pro 31 ccm Lösung steigende Mengen an N_2O_5 (von 0,02 bis 0,20 mg) enthält.
Gemessen gegen Wasser. Filter S 43.

tion$_1$) und k_1 (Extinktionskoeffizient$_1$) bekannt waren. Zu diesem Zwecke wurde von 10 gestellten, vorschriftsmäßig mit Bruzin gefärbten KNO_3-Lösungen, die pro 31 ccm Lösung 0,1 mg N_2O_5 ent-

hielten, bei Vorschaltung des Filters S 43 die Extinktion für eine Schichtdicke von 5 mm gegen optisch reines Wasser bestimmt und als Mittelwert für eine Trommelablesung errechnet. Dies entspricht einem Wert von $D = 42{,}46\%$.

Um die Methode noch weitgehender zu vereinfachen, wurde eine Reihe gestellter, mit Bruzin gefärbter KNO_3-Lösungen, die pro

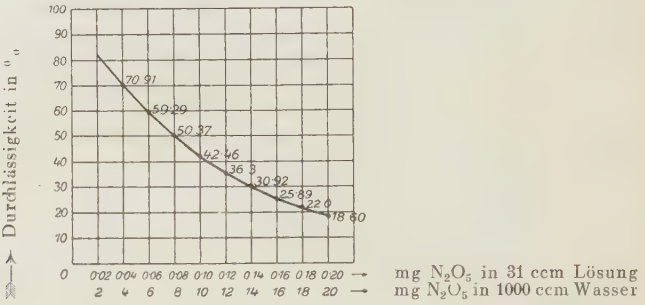


Abb. 4.

Eichkurve der direkten Ablesewerte einer mit Bruzin gefärbten KNO_3-Lösung, die pro 31 ccm Lösung steigende Mengen an N_2O_5 (von 0,02 bis 0,20 mg) enthält. Gemessen gegen Wasser. Filter S 43. Schichtdicke 5 mm.

31 ccm Lösung steigende Mengen von (0,02 bis 0,20 mg) N_2O_5 enthielten, gegen Wasser, unter Vorschaltung des Filters S 43, bei einer Schichtdicke von 5 mm gemessen und deren Mittelwert in ein Koordinatensystem eingetragen, dessen Abszisse die Konzentrationen und dessen Ordinate die zugehörigen Ablesungen (Durchlässigkeit D in Prozenten) bildeten (Abb. 4). Das Verfahren bei der Messung besteht dann nur noch darin, daß man die vorschriftsmäßig hergestellte Untersuchungslösung in eine Küvette von vorgeschriebener Schichtdicke füllt und nach Vorschaltung des Filters S 43 gegen optisch reines Wasser mit der Trommelschraube auf gleiche Helligkeit einstellt. Zu jeder Ablesung kann dann der gesuchte N_2O_5-Gehalt direkt aus der Eichkurve entnommen werden. Abb. 5 zeigt die Eichkurve in einem Diagramm, das die negativen Logarithmen der Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration enthält. Es ist aber zu bedenken, daß der günstigste Meßbereich aus in physiologischen und physikalischen Gesetzen begründeten Ursachen innerhalb der Trommelablesewerte von $D = 70\%$ bis $D = 10\%$ liegt, so daß bei der Untersuchung einer

nitratärmeren Probe dieser günstige Meßbereich überschritten wird. Man kann nun ohne weiteres optimale Versuchsbedingungen wieder herstellen, wenn man statt der Schichtdicke von 5 mm eine Schichtdicke von 10 mm wählt. Die betreffenden Eichkurven sind unter Abb. 3 und 6 zu finden.

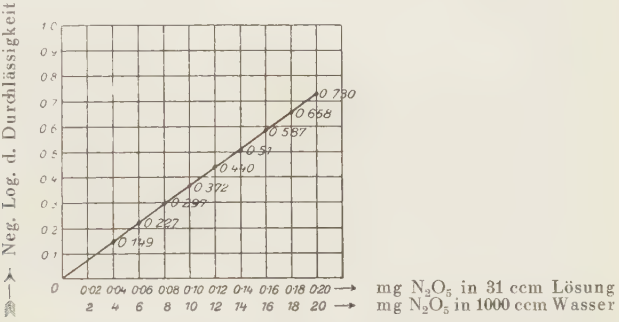


Abb. 5.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit einer mit Bruzin gefärbten KNO_3-Lösung, die pro 31 ccm Lösung steigende Mengen an N_2O_5 (von 0,02 bis 0,20 mg) enthält.
Gemessen gegen Wasser. Filter S 43.
Schichtdicke 5 mm.

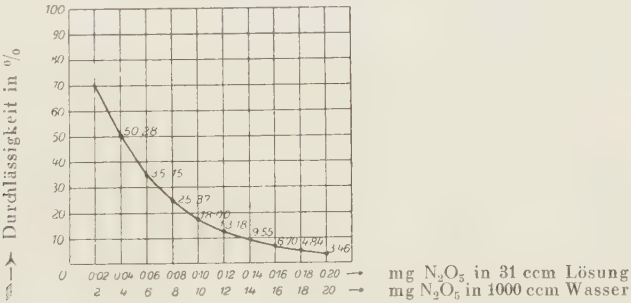


Abb. 6.

Eichkurve der direkten Ablesewerte einer mit Bruzin gefärbten KNO_3-Lösung, die pro 31 ccm Lösung steigende Mengen an N_2O_5 (von 0,02 bis 0,20 mg) enthält.
Gemessen gegen Wasser. Filter S 43.
Schichtdicke 10 mm.

Um Personen, denen die Ablesung aus Eichkurven Schwierigkeiten bereitet, selbständiges Arbeiten zu ermöglichen, wurden Eichtabellen aufgestellt, die eine direkte Entnahme des gesuchten Wertes nach abgelesenem Trommelwert ohne jede Umrechnung gestatten (Tabelle III, IV).

Tabelle III.

Aufstellung der den Trommelwerten entsprechenden N_2O_5-Mengen in Milligramm pro Liter, bei einer Schichtdicke von 5 mm und der Vorschaltung des Filters S 43.

D = Ablesewert an der Trommel. A = mg N_2O_5 pro Liter.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
18	20,02	24,0	16,66	32,0	13,30	40,0	10,69	60,0	5,96
18,1	19,96	24,2	16,56	32,2	13,23	40,5	10,55	61,0	5,82
18,2	19,89	24,4	16,47	32,4	13,16	41,0	10,41	62,0	5,58
18,3	19,82	24,6	16,37	32,6	13,08	41,5	10,27	63,0	5,39
18,4	19,76	24,8	16,28	32,8	13,01	42,0	10,13	64,0	5,21
18,5	19,70	25,0	16,18	33,0	12,94	42,5	9,99	65,0	5,03
18,6	19,64	25,2	16,09	33,2	12,87	43,0	9,85	66,0	4,85
18,7	19,57	25,4	16,00	33,4	12,80	43,5	9,72	67,0	4,68
18,8	19,51	25,6	15,91	33,6	12,73	44,0	9,59	68,0	4,50
18,9	19,45	25,8	15,81	33,8	12,66	44,5	9,46	69,0	4,33
19,0	19,39	26,0	15,73	34,0	12,59	45,0	9,32	70,0	4,16
19,1	19,33	26,2	15,64	34,2	12,53	45,5	9,19	71,0	4,00
19,2	19,27	26,4	15,55	34,4	12,46	46,0	9,07	72,0	3,84
19,3	19,21	26,6	15,46	34,6	12,39	46,5	8,94	73,0	3,67
19,4	19,14	26,8	15,37	34,8	12,32	47,0	8,82	74,0	3,52
19,5	19,08	27,0	15,28	35,0	12,25	47,5	8,69	75,0	3,36
19,6	19,03	27,2	15,20	35,2	12,19	48,0	8,58	76,0	3,20
19,7	18,97	27,4	15,12	35,4	12,12	48,5	8,45	77,0	3,05
19,8	18,91	27,6	15,03	35,6	12,06	49,0	8,33	78,0	2,90
19,9	18,85	27,8	14,95	35,8	11,99	49,5	8,21	79,0	2,75
20,0	18,79	28,0	14,86	36,0	11,93	50,0	8,09	80,0	2,61
20,2	18,67	28,2	14,77	36,2	11,86	50,5	7,98	81,0	2,46
20,4	18,56	28,4	14,69	36,4	11,80	51,0	7,86	82,0	2,32
20,6	18,44	28,6	14,61	36,6	11,73	51,5	7,75	83,0	2,18
20,8	18,33	28,8	14,53	36,8	11,67	52,0	7,63	84,0	2,04
21,0	18,22	29,0	14,45	37,0	11,61	52,5	7,52	85,0	1,90
21,2	18,11	29,2	14,37	37,2	11,54	53,0	7,41	86,0	1,76
21,4	18,00	29,4	14,29	37,4	11,48	53,5	7,30	87,0	1,63
21,6	17,89	29,6	14,21	37,6	11,42	54,0	7,20	88,0	1,49
21,8	17,78	29,8	14,13	37,8	11,36	54,5	7,09	89,0	1,36
22,0	17,68	30,0	14,06	38,0	11,30	55,0	6,98	90,0	1,23
22,2	17,57	30,2	13,98	38,2	11,23	55,5	6,87	91,0	1,10
22,4	17,47	30,4	13,90	38,4	11,17	56,0	6,76	92,0	0,98
22,6	17,37	30,6	13,82	38,6	11,11	56,5	6,67	93,0	0,85
22,8	17,26	30,8	13,75	38,8	11,05	57,0	6,56	94,0	0,72
23,0	17,16	31,0	13,67	39,0	10,99	57,5	6,46	95,0	0,59
23,2	17,06	31,2	13,59	39,2	10,93	58,0	6,36	96,0	0,47
23,4	16,95	31,4	13,52	39,4	10,87	58,5	6,26	97,0	0,35
23,6	16,85	31,6	13,45	39,6	10,81	59,0	6,16	98,0	0,24
23,8	16,76	31,8	13,38	39,8	10,75	59,5	6,06	99,0	0,12

Tabelle IV.

Aufstellung der den Trommelwerten entsprechenden N_2O_5-Mengen in Milligramm pro Liter, bei einer Schichtdicke von 10 mm und der Vorschaltung des Filters S 43.

D = Ablesewert an der Trommel.
A = mg N_2O_5 pro Liter.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
3,0	20,47	6,5	15,95	10,0	13,44	13,5	11,69	17,0	10,35
3.1	20.27	6,6	15,87	10,1	13,38	13,6	11,64	17,1	10,31
3,2	20,09	6,7	15,74	10,2	13,32	13,7	11,60	17,2	10,28
3.3	19,91	6,8	15,69	10,3	13,27	13,8	11,56	17,3	10,24
3,4	19,74	6,9	15,61	10,4	13,21	13,9	11,52	17,4	10,22
3,5	19,57	7,0	15,52	10,5	13,15	14,0	11,47	17,5	10,17
3,6	19,45	7,1	15,44	10,6	13,10	14,1	11,43	17,6	10,14
3.7	19,24	7,2	15,36	10,7	13,05	14,2	11,39	17,7	10,11
3,8	19,09	7,3	15,28	10,8	12,99	14,3	11,35	17,8	10,08
3,9	18,94	7,4	15,20	10,9	12,93	14,4	11,31	17,9	10,04
4,0	18,79	7,5	15,12	11,0	12,88	14,5	11,27	18,0	10,01
4,1	18,63	7,6	15,04	11,1	12,83	14,6	11,23	18,1	9,98
4,2	18,50	7,7	14,97	11,2	12,78	14,7	11,19	18,2	9,95
4,3	18,37	7,8	14,89	11,3	12,72	14,8	11,15	18,3	9,91
4,4	18,25	7,9	14,48	11,4	12,67	14,9	11,11	18,4	9,88
4,5	18,10	8,0	14,74	11,5	12,62	15,0	11,07	18,5	9,85
4,6	17,97	8,1	14,67	11,6	12,57	15,1	11,03	18,6	9,82
4,7	17,85	8,2	14,60	11,7	12,52	15,2	11,00	18,7	9,79
4,8	17,73	8,3	14,53	11,8	12,47	15,3	10,96	18,8	9,76
4,9	17,60	8,4	14,46	11,9	12,43	15,4	10,92	18,9	9,73
5,0	17,49	8,5	14,39	12,0	12,38	15,5	10,88	19,0	9,69
5,1	17,37	8,6	14,32	12,1	12,33	15,6	10,84	19,1	9,66
5,2	17,26	8,7	14,25	12,2	12,28	15,7	10,81	19,2	9,63
5,3	17,15	8,8	14,19	12,3	12,23	15,8	10,77	19,3	9,60
5,4	17,04	8,9	14,12	12,4	12,18	15,9	10,73	19,4	9,57
5,5	16,93	9,0	14,06	12,5	12,14	16,0	10,69	19,5	9,54
5,6	16,86	9,1	13,99	12,6	12,10	16,1	10,66	19,6	9,51
5,7	16,72	9,2	13,93	12,7	12,05	16,2	10,63	19,7	9,48
5,8	16,62	9,3	13,89	12,8	12,00	16,3	10,59	19,8	9,45
5,9	16,52	9,4	13,80	12,9	11,95	16,4	10,55	19,9	9,41
6,0	16,42	9,5	13,74	13,0	11,90	16,5	10,52	20,0	9,38
6,1	16,33	9,6	13,68	13,1	11,86	16,6	10,48	20,2	9,34
6,2	16,23	9,7	13,62	13,2	11,82	16,7	10,45	20,4	9,28
6,3	16,14	9,8	13,56	13,3	11,78	16,8	10,42	20,6	9,22
6,4	16,05	9,9	13,50	13,4	11,75	16,9	10,38	20,8	9,17

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
21,0	9,11	28,0	7,42	35,0	6,13	45,0	4,66	65,0	2,52
21,2	9,05	28,2	7,39	35,2	6,10	45,5	4,60	66,0	2,43
21,4	8,99	28,4	7,34	35,4	6,06	46,0	4,53	67,0	2,34
21,6	8,93	28,6	7,30	35,6	6,03	46,5	4,47	68,0	2,25
21,8	8,89	28,8	7,25	35,8	6,00	47,0	4,40	69,0	2,16
22,0	8,84	29,0	7,22	36,0	5,97	47,5	4,35	70,0	2,08
22,2	8,79	29,2	7,19	36,2	5,93	48,0	4,29	71,0	2,00
22,4	8,74	29,4	7,15	36,4	5,90	48,5	4,22	72,0	1,92
22,6	8,68	29,6	7,11	36,6	5,87	49,0	4,17	73,0	1,84
22,8	8,63	29,8	7,07	36,8	5,84	49,5	4,11	74,0	1,76
23,0	8,58	30,0	7,03	37,0	5,80	50,0	4,05	75,0	1,68
23,2	8,53	30,2	6,99	37,2	5,77	50,5	3,99	76,0	1,60
23,4	8,48	30,4	6,95	37,4	5,74	51,0	3,93	77,0	1,53
23,6	8,43	30,6	6,91	37,6	5,71	51,5	3,87	78,0	1,45
23,8	8,38	30,8	6,88	37,8	5,68	52,0	3,81	79,0	1,38
24,0	8,33	31,0	6,84	38,0	5,65	52,5	3,76	80,0	1,30
24,2	8,28	31,2	6,80	38,2	5,62	53,0	3,71	81,0	1,23
24,4	8,23	31,4	6,76	38,4	5,59	53,5	3,65	82,0	1,16
24,6	8,19	31,6	6,72	38,6	5,56	54,0	3,60	83,0	1,09
24,8	8,14	31,8	6,69	36,8	5,53	54,5	3,54	84,0	1,02
25,0	8,10	32,0	6,65	39,0	5,50	55,0	3,49	85,0	0,95
25,2	8,05	32,2	6,62	39,2	5,47	55,5	3,44	86,0	0,88
25,4	8,00	32,4	6,58	39,4	5,44	56,0	3,39	87,0	0,81
25,6	7,95	32,6	6,54	39,6	5,41	56,5	3,33	88,0	0,75
25,8	7,91	32,8	6,51	39,8	5,38	57,0	3,28	89,0	0,68
26,0	7,86	33,0	6,48	40,0	5,35	57,5	3,23	90,0	0,61
26,2	7,82	33,2	6,44	40,5	5,28	58,0	3,18	91,0	0,55
26,4	7,77	33,4	6,40	41,0	5,21	58,5	3,13	92,0	0,49
26,6	7,73	33,6	6,37	41,5	5,14	59,0	3,08	93,0	0,42
26,8	7,69	33,8	6,33	42,0	5,06	59,5	3,03	94,0	0,36
27,0	7,64	34,0	6,30	42,5	4,99	60,0	2,98	95,0	0,30
27,2	7,60	34,2	6,26	43,0	4,93	61,0	2,91	96,0	0,23
27,4	7,55	34,4	6,22	43,5	4,86	62,0	2,79	97,0	0,17
27,6	7,52	34,6	6,19	44,0	4,79	63,0	2,70	98,0	0,12
27,8	7,47	34,8	6,16	44,5	4,72	64,0	2,61	99,0	0,06

Schon WINKLER erwähnt den störenden Einfluß der Nitrite und Ferrosalze, während organische Stoffe keinen nennenswerten Einfluß zeigen sollen. Eigene Versuche bestätigen die Richtigkeit seiner Resultate. So ergab z. B. eine nach obiger Vorschrift gefärbte $NaNO_2$-Lösung (1 mg N_2O_3 pro Liter) bei 10 mm Schichtdicke und Vorschaltung des Filters S 43 den Wert für D in % =

= 79,44. Da die eventuell vorhandenen, immer aus bekannten Gründen störende Ferrosalze unbedingt zu Ferrisalzen (mit $KMnO_4$) zu oxydieren sind, werden mit diesem Arbeitsgang auch die vorhandenen Nitrite zu Nitraten und die organischen Stoffe oxydiert. Die Menge der salpetrigen Säure ist aber im Vergleich zur Salpetersäure in der Regel so gering, daß sie unbeachtet bleiben kann; wird auf eine genaue Untersuchung Wert gelegt, so ist die salpetrige Säure zuerst mit $KMnO_4$ nach weiter unten beschriebener Vorschrift zu Salpetersäure zu oxydieren, nach einer in der zweiten Mitteilung beschriebenen Methode zu bestimmen und nach Umrechnung (Faktor 1,42) in äquivalente Salpetersäure von der gefundenen Menge Salpetersäure zu subtrahieren.

Die Oxydation mit $KMnO_4$ wird folgendermaßen durchgeführt: 100 ccm Wasser werden in einem gut gereinigten Erlenmeyer-Kolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Darauf wird die Probe tropfenweise mit einer n 100 $KMnO_4$-Lösung bis zur schwachen Rosafärbung versetzt, 10 Minuten gekocht und mit einer n 100 $(COOH)_2$ bis zur Entfärbung titriert. Die Lösung wird in einem Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt und davon die Probe zur Wasseranalyse entnommen.

Autenrieth macht auf den störenden Einfluß der Chloride aufmerksam. Eigene Versuche ergaben, wie Tabelle V zu entnehmen ist, daß Chloride in der Konzentration von mehr als 0,4 g NaCl pro Liter stören (Tabelle V). In diesem Falle werden zur Be-

Tabelle V.

Gemessen bei einer Schichtdicke von 5 mm, unter Vorschaltung des Filters S 43, gegen Wasser.

Lösung	mg N_2O_5 + g NaCl		D in %	Neg. Log. der Durchlässigkeit	Gefunden in mg N_2O_5
	pro Liter	pro Liter			
I	8	—	50,24	0,29895	8
II	8	0,05	50,00	0,30103	8,064
III	8	0,1	50,60	0,29585	7,917
IV	8	0,2	50,00	0,30103	8,064
V	8	0,4	51,20	0,30073	8,048
VI	8	0,5	45,70	0,34008	9,103
VII	8	0,6	42,87	0,36785	9,840

stimmung statt 10 ccm 5 ccm des zu untersuchenden Wassers verwendet und das Resultat entsprechend umgerechnet. Man kann aber auch die Chloride einfach mit Silbersulfat Ag_2SO_4 fällen, die abfiltrierte Lösung auffüllen, färben, photometrieren und das Resultat entsprechend berechnen (Verdünnung!).

Folgendermaßen lautet also die Vorschrift zur stufenphotometrischen quantitativen Bestimmung der Salpetersäure im Wasser:

10 ccm des zu untersuchenden, bei Anwesenheit störender Verunreinigungen, erst wie oben behandelten Wassers werden in einem Meßkolben mit möglichst langem Hals (Kondensierung eventuell verdampfenden Wassers) mit 1 ccm Bruzinlösung und 20 ccm salpetersäurefreier Schwefelsäure vermischt und, gut verschlossen, geschüttelt, bis das Gemisch gelb geworden ist. Die Schwefelsäure darf nur tropfenweise aus einer Bürette unter Umschütteln hinzugegeben werden, um eine allzu große Erwärmung und damit einen eventuellen Verlust an HNO_3 zu vermeiden. Man läßt die Probe 15 Minuten stehen und kühlt unter der Wasserleitung ab. Die Messung muß innerhalb 80 Minuten nach Zugabe der Schwefelsäure beendet sein. Enthält das Wasser mehr als 20 mg N_2O_5 [23]) pro Liter (D in % < 18,6 bei Schichtdicke von 5 mm), so wird anstatt 10 ccm nur 5 ccm des zu untersuchenden Wassers verwendet und auf 10 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Ist der abgelesene Trommelwert D größer als 70%, so wird nochmals mit einer Schichtdicke von 10 mm gemessen. Der erhaltene Wert entspricht dann in den entsprechenden Eichkurven oder -tabellen einem N_2O_5-Wert pro 31 ccm Lösung, bezw. pro 1000 ccm Wasser. Wurden zur Analyse 5 ccm des zu untersuchenden Wassers verwendet, so wird der gefundene Wert mit 2 multipliziert. Will man das Resultat in NO_3-Werten angeben, so multipliziert man den erhaltenen N_2O_5-Wert mit dem Faktor 1,1481, da $2NO_3 : N_2O_5 = 124 : 108 = 1{,}1481$ ist.

Erforderliche Reagenzien sind:

1. Schwefelsäure, chemisch rein, Bé 1,84 mit Garantieschein.

[23]) Das Beer'sche Gesetz gilt nicht bei einer Überschreitung der Konzentration von 20 mg N_2O_5 pro Liter Wasser. Infolgedessen ist ein Schluß auf die Konzentration aus der sogenannten Farbintensität der Probe unzulässig. Eine Verlängerung der Geraden in der Eichkurve darf nicht vorgenommen werden.

Aber auch dann ist sicherheitshalber noch auf Abwesenheit von Salpetersäure zu prüfen.

2. Bruzinlösung: man erhält diese Lösung durch Auflösen von 0.2 g Bruzin in 10 ccm salpetersäurefreier, konzentrierter Schwefelsäure. Dieses Reagens ist höchstens 10 Stunden unverändert haltbar und muß daher stets frisch bereitet werden. Der Unbeständigkeit des Bruzinreagens begegnet HAASE[24, 25]), „indem er 5 g Bruzin in 100 ccm Chloroform löst; diese Lösung ist nach seinen Angaben wochenlang haltbar. Von dieser Lösung gibt HAASE 0,2 ccm zu 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit und versetzt darauf vorsichtig mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Durch den Zusatz der Schwefelsäure erwärmt sich die Lösung stark, wodurch praktisch das ganze Chloroform verdampft. Nach dem Erkalten wird mit nitrat- und nitritfreiem Wasser auf 30 ccm aufgefüllt. Die nach dieser Methode erhaltenen Färbungen sind intensiv und mehr als 24 Stunden unverändert haltbar. Die Empfindlichkeit der quantitativen Bestimmbarkeit reicht bis zu 0,5 mg N_2O_5 pro Liter. Lösungen, die über 20 mg N_2O_5 im Liter enthielten, mußten verdünnt werden[26])."

Trotz vielfacher Versuche gelang es uns nicht, diese Angaben stufenphotometrisch zu bestätigen. Die nach HAASE's Modifikation erhaltenen Werte zeigten durchaus variierende Resultate. Worin diese Diskrepanz begründet ist, bleibe dahingestellt und wurde auch nicht in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen, da bei dem hier vorgeschriebenen Arbeitsgang über 25 ununterbrochene Reihenuntersuchungen möglich sind (wenn man für eine photometrische Untersuchung samt mehrfacher Kontrolle etwa 3 Minuten rechnet), eine Meßmöglichkeit, welche die physische Meßfähigkeit sicher überschreitet.

Um die Genauigkeit der stufenphotometrischen Methode zu überprüfen, wurden Kontrollanalysen an einigen gestellten Lösungen gemacht und folgende in der Tabelle VI angeführten Resultate erhalten.

[24]) HAASE, Chem.-Ztg, 372 (1926).

[25]) HAASE, Kl. Mitt. Ver. Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung, 707 und 920—921.

[26]) H. FREUND, Leitfaden der kolorimetrischen Methoden für den Chemiker und Mediziner (1928), S. 190.

Tabelle VI.

Verwendet	Gefunden
mg N_2O_5 pro Liter Wasser	
6	6,239
8	8,035
12	11,880
18	17,740
2	2,081

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure im Wasser angegeben, die den bisherigen kolorimetrischen Methoden durch Genauigkeit, größeren Erfassungsbereich und den Wegfall der Vergleichslösung überlegen ist.

Ich möchte nicht verfehlen, meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Tschermak-Seysenegg, für die Unterstützung bei dieser Arbeit auch an dieser Stelle ergebenst zu danken.

Auch bin ich meinem Mitarbeiter L. Goldenberg zum Danke verpflichtet.

Referate.

Zum Nachweis des Juglons. Von R. FISCHER und F. STAUDER. *Pharmaz. Zentralhalle*, **72**, *97 (1931).*

Um die verschiedenen Literaturangaben bezüglich des Vorkommens von Juglon klarzustellen, wurden Blätter und Fruchtschalen von Juglans regia mit Hilfe der Mikrosublimation nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches sowie das eingedampfte Chloroformextrakt des Untersuchungsmaterials nach der Sublimationsmethode von FISCHER untersucht und die erhaltenen Sublimate durch chemische Reaktionen (mittels Ammoniak, Kupferazetat, Bromwasser, Anilin, konzentrierter und verdünnter Kalilauge) identifiziert. Das Ergebnis der an Blättern und Früchten angestellten Untersuchungen war folgendes: Mit der Mikrosublimation des Arzneibuches kann weder in frischen noch in kurze Zeit gelagerten Blättern, noch in acht Tage lang zerschnittenen gelagerten Perikarpien von Juglans regia Juglon nachgewiesen werden. Durch Extraktion mit Chloroform und entsprechende Verarbeitung des Rückstandes läßt sich in frischen und drei Tage alten Blättern noch Juglon nachweisen, desgleichen in acht Tage alten Perikarpien. Ältere Blätter sind immer frei von Juglon. Der Nachweis von α-Hydrojuglon gelingt auch bei frischen Perikarpien nicht. β-Hydrojuglon konnte in den untersuchten Früchten nicht gefunden werden. A. MAYRHOFER.

Schema zur mikrochemischen Identifizierung von Alkaloiden. Von J. F. H. AMELINK. *Pharmac. Weekbl.*, **68**, *159 (1931).*

Zur systematischen Identifizierung einer größeren Anzahl von Alkaloiden und anderen verwandten Stickstoffbasen (in Summe 78) wird nach einem Schema unter Anwendung mehrerer Reaktionen, eventuell unter Verwendung von Spezialreaktionen, eine Klassifizierung und Identifizierung zu erreichen versucht. Zur Trennung von Alkaloidmengen werden die Verfahren nach STASS-OTTO oder DRAGENDORFF angewendet. Zwecks Isolierung von Alkaloiden in Pflanzen wird auf die Methoden von H. BEHRENS und A. GRUTTERINK verwiesen (Opium-, Strychnos-, Chinaalkaloide usw.). Zur Extraktion des Materials wird ein Extraktionsglas (Abbildung im Original) ähnlich einem in der Mitte tief ausgehöhlten Objektträger empfohlen. In der Höhlung desselben werden die Pflanzenpulver bis zum Zusammenballen mit Ammoniak, hierauf mit Chloroform durchgerührt. Ein starkes Stückchen Filterpapier von einigen Millimetern Länge und der Breite des Objektträgers wird mit wenigen Tropfen Chloroform gerade an den Rand der Höhlung geklebt. Das Filterpapier dient dazu, um später Reste des Pulvers usw. zurückzuhalten. Durch leichtes Neigen des Extraktionsgläschens wird die Flüssigkeit durch das Filterpapier abfließen gelassen, von einer Spitze der Platte des

Extraktionsgläschens aus auf einem Objektträger oder Uhrgläschen aufgefangen und dort der Verdunstung überlassen. Durch Zufügen frischer Mengen von Chloroform zum Untersuchungsmaterial kann die Extraktion bis zur Erschöpfung durchgeführt werden. Dicke Extrakte werden mit einem Tröpfchen Ammoniak durchgerührt, dann mit Talk vermengt und in der gleichen Weise mit Chloroform ausgezogen. Flüssige Extrakte, Tinkturen und andere Lösungen werden mit Talk vermischt, mittels der Mikroflamme im Extraktionsgläschen eingetrocknet, dann in gleicher Weise mit Ammoniak und Chloroform behandelt. Bei stark gerbstoffhaltigen Substanzen wird ein reinerer Auszug der Alkaloide durch Mischen mit frisch gelöschtem Kalk und darauffolgendes Behandeln mit Ammoniak bis zum Zusammenballen erhalten. Zur Reinigung der Alkaloide können diese mit allgemeinen Alkaloidreagenzien gefällt, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Talk eingetrocknet und wie vorher nochmals mit Ammoniak und Chloroform behandelt werden. Als weitere Reinigungsmethode wird die Sublimation empfohlen. Als Reagenzien werden in erster Linie zur Identifizierung folgende Lösungen oder auch Pulver in saurer oder neutraler Lösung verwendet: Platinchlorid (mit Natriumjodid), Goldchlorid (Goldbromid), Merkurichlorid, Kaliumferricyanid, Kaliumferrocyanid, DRAGENDORFF's Reagens, Kaliumhydroxyd, Pikrolonsäure, bei den Spezialreaktionen neben anderen auch α- und β-anthrachinonmonosulfosaures Kalium, bezw. Natrium und anthrachinondisulfosaures Natrium. An der Hand von Tabellen und zahlreichen Abbildungen werden die mit den genannten Reagenzien ausgelösten Reaktionen bei folgenden Substanzen beschrieben: Acetanilid, Aconitin, Alypin, Antipyrin, Apomorphin, Arecolin, Atropin, Berberin, Betain, Brucin, Cantharidin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Cholin, Cocain, Codein, Coffein, Colchicin, Coniin, Cotarnin, Cytisin, Daturin, Diocain, Dicodid, Dionin, Duboisin, Ephedrin, Ephetonin, Eucain β, Euphyllin, Harmin, Harmalin, Heroin, Homatropin, Hydrochinin, Holocain, Hydastin, Hydrastinin, Hyoscyamin, Isolobelanin, Leucin, α-Lobelin, β-Lobelin, γ-Lobelin, Lobelanidin, Mescalin, Methylpelletierin, Morphin, Narcein, Narcotin, Nicotin, Novocain, Papaverin, Paracodin, Pelletierin, Percain, Peronin, Phenacetin, Physostigmin, Pilocarpin, Pseudopelletierin, Pyramidon, Santonin, Scopolamin, Spartein, Stovain, Strychnin, Thebain, Theobromin, Theocin, Tropacocain, Tutocain, Urotropin, Veratrin, Yohimbin.

A. MAYRHOFER.

Mikrochemische Identifizierung von Alkaloiden. Von F. AMELINK. *Pharmac. Weekbl.*, **68**, *211 (1931)*.

In der gleichen Weise wie in der früheren Arbeit (Pharmac. Weekbl., **68**, 159) werden neben einigen Farbenreaktionen, die mit Platinchlorid, Goldchlorid, Merkurichlorid, Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid, DRAGENDORFF's Reagens, Kaliumhydroxyd, Pikrolonsäure ausgelösten Reaktionen bei Percain „Ciba" und Diocain „Ciba" beschrieben.

A. MAYRHOFER.

Mikrochemische Identifizierung von Alkaloiden. Von J. F. H. AMELINK. *Pharmac. Weekbl.*, **68**, *221 (1931)*.

Analog wie in den beiden früheren Arbeiten (Pharmac. Weekbl., **68**, 159 und

211) erfolgt hier die Beschreibung der Reaktionen von Harmin „Merck" und Harmalin „Merck" mit den bereits in den zitierten Arbeiten verwendeten Reagenzien.
A. Mayrhofer.

Quantitative mikroanalytische Bestimmung der Kieselsäure in wäßrigen Bodenauszügen. Von A. Němec, J. Lanik und A. Koppová. (Aus dem Biochemischen Institut der staatl. Versuchsanstalten für Pflanzenproduktion in Prag-Dejvice.) *Ztschr. analyt. Chem.*, **83**, *428—445 (1931).*

Während der SiO_2-Gehalt von Bodenauszügen, die durch Extraktion mit starken Mineralsäuren, bezw. auch mit stark verdünnten organischen Säuren erhalten wurden, ohne Schwierigkeit nach den üblichen Methoden der Gewichtsanalyse bestimmt werden kann, ist der SiO_2-Gehalt von wäßrigen Bodenextrakten sehr gering und kann daher nur mikroanalytisch, insbesondere kolorimetrisch quantitativ ermittelt werden. Bei Bodenextrakten, welche durch je zweimaliges, einstündiges Ausschütteln von 40 g Boden mit 120 ccm destilliertem Wasser an zwei aufeinanderfolgenden Tagen hergestellt wurden, bewegt sich die Menge der gelösten SiO_2 zwischen 0,1 und 1,0 mg in 100 ccm Flüssigkeit.

Die Verfasser stellen sich nun die Aufgabe, die bisher bekannten mikroanalytischen, bezw. kolorimetrischen Methoden der SiO_2-Bestimmung nachzuprüfen und für die Bestimmung von SiO_2 in wäßrigen Bodenauszügen neben den übrigen darin vorhandenen Substanzen (vornehmlich Phosphorsäure und Fe) auszugestalten, bezw. eine neue Arbeitsmethode für diesen Zweck auszuarbeiten.

Die sehr empfindliche Methode zum Nachweis von SiO_2 und P_2O_5 von F. Feigl und H. Leitmeier (Mineral-petrograph. Mitt., Abt. B., der Ztschr. f. Kristallogr., N. F., **40**, 1 (1929) sowie diejenige von F. Oberhauser und J. Schormüller (Ztschr. anorgan. Chem., **178**, 381 (1929) konnten von den Verfassern zur quantitativen Bestimmung der SiO_2 nicht ausgewertet werden. Bei der Nachprüfung mehrerer ähnlicher Methoden erzielten die Verfasser keine günstigeren Resultate. Zur Bestimmung von SiO_2 in wäßrigen Bodenauszügen empfehlen sie deshalb die von ihnen modifizierte Methode von J. King[1]) und ein von ihnen ausgearbeitetes Vanadatverfahren.

J. King zieht die Intensität der Blaufärbung des durch Einwirkung von SO_2 erhaltenen Reduktionsproduktes von Ammonium-siliko-molybdat zur kolorimetrischen Bestimmung der SiO_2 heran. Eingehende Versuche von Němec und Mitarbeitern haben ergeben, daß die stets gleichzeitig verlaufende, unerwünschte Reduktion von Ammonium-phosphor-molybdat zu einem ebenfalls blau gefärbten Produkt an und für sich sehr langsam erfolgt und durch Zusatz von Na_2CO_3 oder NaOH-Lösung gänzlich unterbunden wird. Während King die vorherige Abscheidung der Phosphorsäure und des Eisens mit Magnesiamixtur für erforderlich hält, gelangen die Verfasser auf folgendem, viel einfacherem Weg zu sehr befriedigenden Resultaten: Zu einer Kieselsäurelösung (enthaltend 0,1 bis 1,0 mg SiO_2) werden im 100-ccm-Meßkolben 3 ccm 10%ige Essigsäure und 3 ccm 10%ige Molybdatlösung zugesetzt; nach Durchschütteln und nach Ablauf von fünf Minuten wird mit 2 ccm einer Hydrochinon-Sulfitlösung (0,5 g Hydrochinon gelöst in 100 ccm

[1]) Journ. biol. Chem., **80**, 25 (1928), und Bull. de la soc. de chim. biol., **12**, 903 (1930).

20%iger Na_2SO_3-Lösung) reduziert; nach einer halben Stunde wird die Lösung mit 10 ccm einer 10%igen Sodalösung versetzt, mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt und kolorimetriert.

Das von den Autoren neu beschriebene Vanadat-Verfahren überträgt eine von G. Misson[2]), R. Schröder[3]) und E. Laubach[4]) bearbeitete kolorimetrische P_2O_5-Bestimmung auf die Kolorimetrierung von SiO_2. E. Laubach[4]) hat für die P-Bestimmung im Stahl folgendes Verfahren empfohlen: Die gelbe Verbindung, welche durch Einwirkung von Ammonium-vanadat auf Ammonium-phosphormolybdat entsteht, wird nach dem Auflösen in NaOH mit Hydrazin-sulfat reduziert und dann wird die entstandene Blaufärbung verglichen. Die Verfasser haben festgestellt, daß SiO_2 unter abgeänderten Versuchsbedingungen die gleiche Reaktion gibt. In einer sauren Lösung wird die Reaktion von P_2O_5 im Gegensatz zu SiO_2 verhindert, was die Ausarbeitung des folgenden Verfahrens zur Bestimmung der Kieselsäure in wäßrigen Bodenextrakten ermöglicht hat. (An Stelle von Hydrazin-sulfat kann $Na_2S_2O_3$ als Reduktionsmittel benützt werden.)

Arbeitsvorschrift: Die SiO_2 enthaltende Lösung wird in einen 100 cm fassenden Meßkolben abpipettiert und auf etwa 30 ccm verdünnt. Die Lösung wird mit 5 ccm 1%iger Zitronensäurelösung und mit 5 ccm einer sauren Molybdatlösung versetzt und durchgeschüttelt. Bereitung der Molybdatlösung: 50 g $(NH_4)_2MoO_4$ in dest. H_2O gelöst und nach Zusatz von 30 ccm konz. H_2SO_4 auf 1 Liter aufgefüllt.) Nach Ablauf von fünf Minuten wird die Lösung noch mit 7 ccm 4%iger H_2SO_4 und mit 2 ccm der 1%igen Natrium-metavanadatlösung versetzt. Sodann werden zur Reduktion 2 ccm 5%ige $Na_2S_2O_3$-Lösung hinzugefügt; nach genau 15 Minuten wird mit 35 ccm der Glyzerin-Sodalösung alkalisiert und mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt. (Glyzerin-Sodalösung: 600 ccm 10%ige Na_2CO_3-Lösung werden mit 100 ccm Glyzerin versetzt. Der Zusatz von Glyzerin verhindert die Abschwächung der durch SiO_2 hervorgerufenen Färbung, während die durch P_2O_5 bewirkte Färbung unter diesen Bedingungen vollständig verschwunden ist.) Der Kolben wird mit Kautschukstopfen verschlossen; nach zwei Stunden wird die Lösung in Kolorimeter mit einer entsprechenden Standardlösung verglichen. Die Färbung ist direkt proportional der SiO_2-Menge bei Lösungen, welche in 100 ccm 0,05 bis 0,7 mg SiO_2 enthalten. Durch Stehenlassen im offenen Kolben und durch kräftiges Schütteln wird Abschwächung der blauen Färbung bewirkt. Deshalb darf man die Standardlösung nicht zu lange in der Küvette des Kolorimeters stehen lassen und die untersuchte Lösung soll nur einmal gründlich durchgeschüttelt werden (nach Zusatz der Glyzerin-Sodalösung); vor dem Kolorimetrieren wird nochmals schwach durchgemischt.

Sämtliche in wäßrigen Bodenauszügen vorkommenden Salze, also diejenigen von Ca, Mg, Al, Fe und As bewirken keine Störung der kolorimetrischen SiO_2-Bestimmung. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe in einer größeren Menge als 0,01 mg in 100 ccm und von Phosphorsäure in einer größeren Menge als 0,1 mg P_2O_5 in 100 ccm ist das Vanadatverfahren zur SiO_2-Bestimmung nicht anwendbar; nach

[2]) Chem. Ztg., **32**, 633 (1908).
[3]) Stahl und Eisen, **38**, 316 (1918).
[4]) H. Freund, Leitfaden der kolorimetrischen Methoden für den Chemiker und Mediziner, S. 216 (1928).

Untersuchungen der Verfasser werden die genannten Grenzen des Fe-, bezw. P_2O_5-Gehaltes in wäßrigen Bodenauszügen jedoch nur sehr selten überschritten.

A. Bondi.

Eine kolorimetrische Fruktose-Bestimmung und ihre Anwendung bei Gemischen verschiedener Kohlehydrate. Von H. Bredereck. (Aus d. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.) *Ber. d. Dtsch. Chem. Gesellsch.*, **64**, *1730 (1931).*

Pinoff[1]) hat zum Nachweis und zur kolorimetrischen Bestimmung der Fruktose eine Methode empfohlen, die auf der unter Blaufärbung erfolgenden Reduktion von Ammoniummolybdat in essigsaurer Lösung beruht. Durch spätere Arbeiten ist die Unzuverlässigkeit dieser Methode bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Kohlehydrate erwiesen worden.

Nach den Versuchen des Verfassers kann Fruktose, auch in Gemischen mit anderen Kohlehydraten, bei Durchführung der Reaktion in schwach salpetersaurer Lösung und Einhaltung einer bestimmten Temperatur einwandfrei bestimmt werden. Allerdings ist die Anwendungsmöglichkeit dieses Verfahrens nicht unbeschränkt; es dürfen nicht mehr als 70 bis 80% Glukose, 80 bis 90% Galaktose, 60 bis 70% Mannose, 80 bis 90% Arabinose und 80% eines Gemisches der genannten Zucker gleichzeitig anwesend sein. Da die Hydrolyse von Rohrzucker unter den gewählten Arbeitsbedingungen sehr gering ist, kann Fruktose bei Gegenwart von 80% Rohrzucker und von 70 bis 80% eines Gemisches von Rohrzucker und Glukose noch quantitativ bestimmt werden. Die Methode ist daher anwendbar zur Bestimmung von Fruktose allein sowie in fruktosehaltigen Oligosacchariden.

Durchführung der Bestimmung: Man gibt zusammen: 1. 1 ccm der zu untersuchenden Lösung, 10 ccm 4%ige Ammoniummolybdatlösung; 2. 1 ccm 10%ige Fruktoselösung (= 0,1 g), 10 ccm 4%ige Ammoniummolybdatlösung. Zu Beginn der Bestimmung werden je 0,25 ccm 4 n-HNO_3 zugefügt. Beide Lösungen werden in zwei mit Gummistopfen verschlossenen Reagenzgläsern zweieinhalb Minuten bei 65° erwärmt, dann drei Minuten in Eiswasser abgekühlt. Man vergleicht die beiden Lösungen mit bloßem Auge. Ist die zu untersuchende Lösung dunkler gefärbt (sie enthält dann mehr als 0,1 g Fruktose in 1 ccm), so wiederholt man den Versuch mit einem Bruchteil von 1 ccm der fruktosehaltigen Lösung und kolorimetriert nach dem Abkühlen in Eiswasser. Vergleichslösung enthält 0,1 g Fruktose. Bei hellerem Farbton der zu untersuchenden Lösung gegenüber der Vergleichslösung kolorimetriert man mit einer entsprechend verdünnteren Vergleichslösung. Sehr verdünnte Fruktoselösungen sind vor der Bestimmung durch Eindampfen unter vermindertem Druck einzuengen. (3 mg Fruktose geben noch eine schwache Blaufärbung.)

A. Bondi.

2,7-Diaminofluoren als Reagens auf Zink, Cadmium und Kupfer. Von Julius Schmidt und W. Hinderer (Stuttgart). *Ber. d. Dtsch. Chem. Gesellsch.*, **64**, *1793 (1931).*

Verfasser beschreiben die Verwendung des vom technischen Fluoren über die

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Gesellsch., **38**, 3308 (1915).

Nitroverbindung leicht zugänglichen 2,7-Diamino-Fluorens[1]) als Reagens für die Erkennung von Zn, Cd und Cu. Während Lösungen von $MgCl_2$, $MnCl_2$, $CoCl_2$ $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ und $CrCl_3$ mit diesem Reagens weder Fällungen noch Farbenumschläge geben, fällt aus Lösungen von $CdCl_2$ oder $ZnCl_2$ auf Zusatz des Diamins sofort ein weißer Niederschlag aus. Versetzt man eine Lösung von $CuCl_2$ mit der Base, so fallen dunkelblaue Flocken aus, während die Lösung selbst eine blaugrüne Färbung annimmt. Die Verwendung von 2,7-Diaminofluoren als Cu-Reagens soll vor der Verwendung von NH_3 oder Kalium-Ferrozyanid erhebliche Vorteile besitzen. Während eine 0,08-molare $CuCl_2$-Lösung auf Zusatz von NH_3 die Blaufärbung nicht mehr deutlich erkennen läßt, gibt 2,7-Diaminofluoren noch eine auffällige Grünfärbung. In Lösungen, die nur 0,000021 g $CuCl_2$ enthalten, kann man mittels 2,7-Diaminofluoren noch Cu nachweisen. Bei diesen großen Verdünnungen ist der Cu-Nachweis mittels Ferrozyankalium wenig zuverlässig, da die entstehende Braunfärbung von der Eigenfarbe des Reagens schwer unterschieden werden kann.

Das Reagens wird am besten in 1%iger alkoholischer Lösung verwendet; die zu prüfende Lösung muß auch vor dem Zusatz des Reagens mit etwa dem doppelten Volumen an Alkohol verdünnt werden, da das 2,7-Diaminofluoren in Wasser wenig löslich ist. Der Nachweis von Zn, Cd und Cu mittels 2,7-Diaminofluoren ist nur in Lösungen möglich, die keine SO_4''-Ionen enthalten, da das Sulfat der Base schwer löslich ist. Sulfate müssen daher vor Ausführung der Reaktion mit überschüssiger $BaCl_2$-Lösung abgeschieden werden. Die Reaktion muß in Lösungen ausgeführt werden, die Chloride oder Nitrate enthalten; sind solche nicht vorhanden, so muß der zu prüfenden Lösung außer dem Reagens noch Kochsalzlösung zugefügt werden. Lösungen von Zn- oder Cd-Acetat geben keine Fällung.

A. Bondi.

Argentometrische Aldehyd-Bestimmung. Von Wolfgang Ponndorf. (Aus d. Direktorial-Abteil. [Med. Univ.-Klinik] d. Krankenhauses Eppendorf in Hamburg.) *Ber. d. Dtsch. Chem Gesellsch.*, **64**, *1913 (1931).*

Zur quantitativen Bestimmung der Aldehyde verwertet Verfasser die Reduktionswirkung auf Silberoxyd, das in Gegenwart von Wasser durch Aldehyd zu Ag reduziert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Art des Aldehyds ab. Formaldehyd, Acetataldehyd und Hexosen werden schnell oxydiert. Bei den aliphatischen Aldehyden nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Länge der Kohlenstoffkette ab. Benzoldehyd wird nur langsam oxydiert. Die Verwendung von Silberoxyd-ammoniak, welches B. Tollens[2]), zum Nachweis sowie W. Stepp und R. Fricke[3]) zur quantitativen Bestimmung von Acetaldehyd herangezogen haben, erwies sich nicht als geeignet, da NH_3 eine Hemmung der Reaktions-

[1]) Wegen der Vorschrift zur Darstellung von 2,7-Diamino-Fluoren vergl. das Original; das Reagens kann bezogen werden von Dr. W. Hinderer, Obereßlingen am Neckar, Weiherstraße 21.

[2]) B., **15**, 1635 (1882).

[3]) W. Stepp und R. Fricke, Ztschr. physiol. Chem., **116**, 293 (1921), und R. Fricke, Ztschr. physiol. Chem., **118**, 241 (1922).

geschwindigkeit bewirkt. Verfasser arbeitet mit ausgefälltem Ag_2O; da dessen wirksame Oberfläche klein ist, mußte die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden, wozu sich drei Wege ergaben: 1. Temperatursteigerung; Destillationsverluste traten infolge der großen Verdünnung und der guten Wasserlöslichkeit der niedrig siedenden Aldehyde nicht ein. 2. Alkalizugabe; bei den angewandten Verdünnungen traten keine störenden Kondensationsreaktionen ein. Durch Kombination von 1. und 2. konnte die Reduktionszeit bei Verwendung von ausgefälltem Ag_2O von 12 Stunden auf 15 Minuten herabgesetzt werden. — Zur Bestimmung des Silberverbrauches wurde das unverbrauchte Ag_2O mit KJ zurücktitriert und die Bestimmung des durch H_2SO_4 gelösten unverbrauchten Ag_2O wurde mit Jodstärke als Indikator nach dem vom Verfasser[4]) beschriebenen Verfahren ausgeführt.

Für die Makroanalyse der Aldehyde hat Verfasser drei verschiedene Modifikationen ausgearbeitet, von denen sich eine Methode besonders für eine sehr genaue Bestimmung von Acetaldehyd (und entsprechender Aldehyde) und eine andere für die Bestimmung langsam reagierender Aldehyde (Propion- bis Benzaldehyd) sich eignet. Für die Bestimmung kleiner Acetaldehydmengen (0,1 bis 0,4 mg) hat Verfasser die Mikromethode I und für die Bestimmung sehr kleiner Aldehydmengen (0,001 bis 0,05 mg) die Mikromethode II angegeben.

Zur Ausarbeitung der Mikroverfahren wurde als dritter Weg zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit eine weitgehende Vergrößerung der wirksamen Oberfläche des Ag_2O herangezogen; die notwendige Beschleunigung wurde durch Verwendung einer kolloidalen Silberoxydlösung erzielt. Während bei der Mikromethode I die Reaktionsgeschwindigkeit durch das notwendige Schutzkolloid verringert wurde, verwendete der Verfasser bei der Mikromethode II ein besonders geformtes, nicht störendes Schutzkolloid (SiO_2). Die Reaktion erwies sich als sehr lichtempfindlich; durch Belichtung wurde ihre Geschwindigkeit um die Hälfte herabgesetzt. Zum Ausschluß des Lichtes wurde in Reagenzrohren gearbeitet, die in einem geschlossenen Blechtopf ausreagierten. Die hierbei erzielte hohe Reaktionsgeschwindigkeit gestattete, ohne Temperaturerhöhung bei mäßiger Alkalisierung auszukommen.

Bei der Mikromethode I wurde die Ag-Titration mit 0,01 n-KJ-Lösungen ausgeführt, während die bei der Mikromethode II verwendete kolloidale Lösung die direkte Titration des entstandenen Silbers mit Jodlösung gestattete. Infolge der hohen Farbkraft der kolloidalen Ag-Lösung konnte bei Methode II die Bestimmung sehr rasch kolorimetrisch und titrimetrisch ausgewertet werden. Verfasser kündigt die Anwendung dieser Methode zur schnellen und einfachen Blutzuckerbestimmung in einem Tropfen Blut an.

Ausführung der Mikromethode I. Bereitung der kolloidalen 0,002 n-Ag_2O-Lösung: Im Becherglas (800 ccm) befinden sich 5,0 ccm 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung, 5 ccm 0,5 n-$Al_2(SO_4)_3$ Lösung und 90 ccm Wasser. Hierzu kommen 0,5 ccm einer verdünnten Wasserglaslösung (bereitet aus konz. Wasserglaslösung [d = 1,380] durch Verdünnen 1 : 50). Zum Inhalt des Becherglases wird unter Umschütteln in einem Guß 100 ccm 0,06 n-NaOH hinzugefügt. Nach Überführung in 250 ccm-Meßkolben wird auf 250 ccm aufgefüllt. Die gelbbraune,

[4]) W. Ponndorf, Feintitration II, Ztschr. analyt. Chem., 85, 8 (1931).

klare Flüssigkeit wird (nach Zugabe von H_2SO_4) auf 0,01 n-KJ-Lösung eingestellt.

Gang der Bestimmung: Im 25-ccm-Meßkolben werden 0,04 bis 0,4 mg Acetaldehyd in 2 ccm Wasser und 10 ccm der Ag_2O-Lösung rasch mit 1 ccm 0,1 n-NaOH gemischt und 2 Minuten in siedendem Wasser erhitzt. Auf den Kolben wird ein kleiner, verengter Trichter aufgesetzt und durch den Trichter werden dann 0,5 ccm H_2O gegeben. Nach Absetzen des Trichters, Zugabe von 5 ccm 1 n-KOH unter kurzem Schwenken wird das Erhitzen 5 Minuten fortgesetzt. Dann Zugabe einer kalten Mischung von 1 ccm 25proz. KOH-Lösung und 2 ccm 50proz. H_2SO_4. Nach nochmaligem fünfminutigem Erhitzen wird auf 20° abgekühlt, auf 25 ccm aufgefüllt und zweimal durch das gleiche Faltenfilter filtriert. 20 ccm des Filtrats werden mit 0,01 n-KJ- und $AgNO_3$-Lösung aus Mikrobüretten titriert. (Titrationsbasis: 10 ccm H_2O, 1 ccm 1proz. Stärkelösung, 1 ccm 0,002 n-KJ_3 wie üblich entfärbt.) Nullwert muß berücksichtigt werden.

Mikromethode II.

I. SiO_2 dient als Schutzkolloid. Ausgangsmaterial ist eine Wasserglaslösung der Dichte 1,380, die in 100 ccm 43,04 g H_2SiO_3 enthält und in 1 ccm eine Gesamtalkalität von 37,0 ccm 0,1 n. besitzt.

II. Durch Verdünnen von 2,0 ccm der Lösung I auf 100 ccm (mit reinem Wasser) wird eine verdünnte Lösung hergestellt.

III. 50 ccm der Lösung II und 160 ccm 0,02 n-HNO_3 werden in 300 ccm Erlenmeyer-Kolben auf 25 ccm eingedampft. Nach Überführung in 50-ccm-Meßkolben wird bei 20° aufgefüllt. Lösung III ist einen Tag haltbar.

IV. Genau 0,5 ccm Lösung III werden mit 19,5 ccm Wasser und 5 ccm 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung schnell gemischt. Lösung IV ist etwa eine Stunde haltbar.

V. 1,00 ccm Acetaldehydlösung und 1 ccm der Lösung IV werden in einem Reagenzglas mit 1 ccm 0,04 n-NaOH schlagartig gemischt. Nach schnellem Umschütteln wird sofort ins Dunkle gestellt. Nach 5 bis 15 Minuten ist die Reaktion praktisch beendet. Die Farbe des Rohres wird tiefkastanienbraun. Zur kolorimetrischen Auswertung wird mit 1 ccm 0,06 n-Essigsäure mit 0,2% Gelatinegehalt rasch versetzt. Die Farbe geht dabei in ein helleres Gelbbraun über. Kolorimetriert wird gegen Vergleichsprobe durch Verdünnen. Nach Bedarf schließt sich die Titration mit 0,002 n-Jodlösung an. Von der Titration muß 1 ccm 0,5proz. KJ-Lösung mit 0,15% Stärke rasch zugesetzt werden. Es wird bis zur reinen Blaufärbung mit 0,002 n-Jodlösung übertitriert und mit 0,002 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung gegen Vergleichsprobe (Nullwert) zurücktitriert. 1 ccm 0,002 n-Jodlösung entsprechen theoretisch 0,044 mg Acetaldehyd. Praktisch werden etwa 97 bis 98% d. Th. gefunden. — Kolorimetrisch ist 0,0005 mg Acetaldehyd in 1 ccm noch nachweisbar. A. Bondi.

Über den Nachweis sehr kleiner Vanadin-Mengen. Von F. Ephraim. (Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität Bern.) *Helv. chim. Acta*, **14** *(1931), S. 1266—1269.*

Zum Nachweis des Vanadins wertet Verfasser die bisher unbekannte Tatsache aus, daß Salze des vierwertigen V in alkalischem Medium durch $F^{\cdots}$ zur fünfwertigen Stufe oxydiert werden gemäß: $V^{\cdots\cdot} + Fe^{\cdots} \rightarrow V^{\cdots\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$; das hierbei entstehende $Fe^{\cdot\cdot}$ wird mit Dimethylglyoxim nachgewiesen, welches Re-

agens mit Ferrosalzen bei Gegenwart von NH_3 eine kirschrote Färbung liefert. (TSCHUGAEFF und ORELKIN, Ztschr. anorg. Chem., 89 [1914], S. 401.) Aus dem Auftreten dieser Färbung wird auf die Anwesenheit von V rückgeschlossen. Unter den angegebenen Bedingungen ist die Reaktion für V weitgehend spezifisch, denn durch Kochen mit HCl werden andere, auf Fe··· einwirkende Reduktionsmittel oxydiert und das normalerweise in fünfwertiger Form vorliegende V reduziert.

Ausführung des Nachweises: 1 ccm der auf V zu prüfenden Lösung wird mit 1 ccm konz. HCl (D = 1,19) versetzt und im Reagenzglas schnell auf etwa 0,4 ccm eingekocht. Dann wird mit Wasser abgekühlt. Es werden hintereinander ein Tropfen einer 0,1proz. Lösung von $FeCl_3 . 6 H_2O$ und zwei Tropfen einer 1proz. Dimethylglyoxim-Lösung hinzugefügt und nunmehr mit konz. NH_3 alkalisch gemacht. Je nach dem V-Gehalt tritt eine schwächere oder stärkere kirschrote Färbung auf. Durch Überschichten mit Ligroin kann man die Oxydation durch Luft hemmen, so daß die Rotfärbung ziemlich lange bleibt; andernfalls bleicht sie rasch aus.

Beim Nachweis sehr kleiner Mengen V muß jede Spur eines Oxydationsmittels peinlichst ferngehalten werden, welches das entstandene Ferrosalz in Ferrisalz verwandeln könnte. — Damit auch bei Abwesenheit von V keine Reduktion zu Fe·· eintreten kann, muß die Lösung vor Zugabe von $FeCl_3$ abgekühlt werden; aus dem gleichen Grunde ist die $FeCl_3$-Lösung kalt zu bereiten und soll höchstens 2—3 Tage alt sein.

Die meisten anderen Metalle behindern selbst in sehr großem Überschuß diese Reaktion n i c h t. Größere Mengen von Co, Ni, Fe, Mn und Cu müssen zunächst durch Kochen mit NaOH abgeschieden werden, wobei das V in fünfwertiger Stufe in Lösung bleibt. Chromverbindungen stören den Nachweis sehr kleiner Vanadin-Mengen. Chromate werden durch HCl langsamer als Vanadate reduziert und oxydieren ihrerseits Ferrosalz. Ferner geben Chromisalze mit NH_3 selbst schwach violett gefärbte Lösungen. Molybdate und Wolframate stören nicht. — Grenzkonzentration: 1 : 400.000.

Dieser Nachweis kann auch als Tüpfelreaktion durchgeführt werden. Verfasser beschreibt noch zwei weitere neue Tüpfelnachweise des V. Ein Nachweis beruht auf der Oxydierbarkeit des Benzidins; diese Reaktion wird nach der von FEIGL für den Chromat-Nachweis (Anal. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931, S. 208) angegebenen Methode durchgeführt und ist bei Abwesenheit von Chromat für Vanadat spezifisch. Grenzkonzentration: 1 : 20.000. Erfassungsgrenze: 2,5 γ.

Schließlich kann dreiwertiges V ähnlich wie Sn·· mit Kakothelin nachgewiesen werden. (GUTZEIT, Helv. chim. Acta, 12 [1929], S. 720, und FEIGL, Qual. Analyse, S. 173.) Die Violettfärbung ist bläulicher als beim Sn und tritt nicht wie beim Sn sofort, sondern erst nach einigen Sekunden auf und verstärkt sich dann. Grenzkonzentration: 1 : 25.000. Erfassungsgrenze: 2 γ.

Anhang: Über den Nachweis von Ferri-(III)-ion mit Salicylaldoxim. Ferrisalze geben mit Salicylaldoxim violette bis schwarze, in sehr großer Verdünnung rosa gefärbte Lösungen. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist größer als derjenigen mit $K_4[Fe(CN)_6]$. A. BONDI.

Varia.

Privatdozent Dr. Robert Strebinger ist mit Ablauf des Jahres 1931 aus dem Redaktionsstab der „MIKROCHEMIE" ausgeschieden.

Dr. A. S. Spiegel-Adolf ist als Privatdozentin für angewandte medizinische Chemie mit besonderer Berücksichtigung der biologisch-physikalischen Chemie und medizinischen Kolloidchemie an der Universität Wien zugelassen worden Die neue Dozentin ist zurzeit als Professor für physikalische und Kolloidchemie an der Temple University in Philadelphia tätig.

Geh. Rat Prof. Dr. C. Bosch, Heidelberg, und **Generaldirektor Dr. Dr. phil. h. c. F. Bergius,** Heidelberg, erhielten den Nobelpreis 1931 für Chemie.

Prof. Dr. O. Warburg, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem, wurde der Nobel-Preis für Physiologie und Medizin verliehen.

Hofrat Dr. phil. h. c. Dr. Ing. e. h. F. Emich, o. Prof. an der Technischen Hochschule Graz, ist in den dauernden Ruhestand getreten; aus diesem Anlasse wurde dem Gelehrten vom Bundespräsidenten das Große Ehrenzeichen der Republik Österreich verliehen.

Mikrochemie als Unterrichtsgegenstand in U. S. A. An der Universität New York, Washington Square College, New York, N. Y., wurde 1925 die organische Mikroanalyse eingeführt; 1928 wurde die organische Mikroanalyse bereits Pflichtgegenstand und hat die entsprechenden Makromethoden vollständig verdrängt. Seit dem Jahre 1929 ist unter der Leitung von Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER auch die anorganische Mikroanalyse (EMICH'sche Methoden) zur Einführung gelangt und offizieller Unterrichtsgegenstand geworden.